FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

143. BAND

VIERTES HEFT

MIT 22 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1954

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 143 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 4

Originalabhandlungen. Seite

Breyhan, Th., Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Tryptophan und Tyrosin in Kartoffelpreßsäften. Mit 1 Textabbildung 241

Diemair, W., H. Janecke und **D. Ott,** Der Einfluß der UV-Bestrahlung auf die Eiweißstoffe der Milch. Mit 8 Textabbildungen 244

Neu, R., Die gemeinsame Bestimmung von Kalium und Triäthanolamin mit Natriumtetraphenyloborat 254

Blasius, E., und **M. Negwer,** Trennung kleiner Mengen Gallium von Eisen mit einem stark basischen Anionenaustauscher 257

Umland, F., und **K. Kirchner,** Notiz zur anodischen Abscheidung des Bleis als Bleidioxyd (Störungen durch Zn und Fe) 259

Nielsch, W., und **G. Böltz,** Zur Extraktion und photometrischen Bestimmung des Antimons mit Rhodamin B. Mit 1 Textabbildung 264

Nielsch, W., Zur Extraktion des Nickeldimethylglyoxims mit Chloroform 272

Wiele, H., Zur Schwefelbestimmung in Schwefelkiesen nach dem Verfahren von GROTE und KREKELER 275

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem chemischen Untersuchungs-Laboratorium
der Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig.

Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Tryptophan und Tyrosin in Kartoffelpreßsäften.

Von
TH. BREYHAN.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 20. April 1954.)

Zur quantitativen Bestimmung von freiem und gebundenem Tryptophan und Tyrosin in biologischem Material und insbesondere in Eiweißhydrolysaten bietet die Literatur mehrere Methoden.

Für uns ergab sich die Notwendigkeit, die beiden Aminosäuren in Kartoffelpreßsäften in großen Serien zu bestimmen. Der häufig fühlbare Mangel an Untersuchungsmaterial war der Anlaß, eine Methode auszuarbeiten, die eine Bestimmung der beiden Aminosäuren in einer Probe und in einem Arbeitsgang gestattet.

Hierbei gingen wir von der von FOLIN und LOONEY[3] entwickelten Arbeitsweise aus. Diese Autoren fällen das Tryptophan als Quecksilberkomplex und bestimmen das Tyrosin im Filtrat. Hierbei ist zwar die colorimetrische Erfassung des Tyrosins nach Anfärbung mit Natriumnitrit recht einfach, jedoch bereitet die des Tryptophans einige Schwierigkeiten.

Es galt zunächst, störende Begleitstoffe aus den zentrifugierten Preßsäften zu entfernen. Hierzu wurden die freien Aminosäuren in alkoholische Lösung überführt. Versetzt man die Säfte mit 96%igem, phenolfreiem Alkohol, so werden bekanntlich bereits bei einer Konzentration von 40% die Proteine und Fermentsysteme ausgefällt. Wir stellten uns Preßsaft-Alkoholgemische im Verhältnis 1:4 her und verwendeten die klar filtrierten Lösungen zur Analyse. Eine nachträgliche Einwirkung der Tyrosinase auf das Tyrosin wird bei dieser Arbeitsweise ausgeschaltet und bei Aufbewahrung im Eisschrank sind die Lösungen einige Zeit haltbar. Durch Zusatz von schwefelsaurer Quecksilbersulfatlösung zu den alkoholischen Extrakten erhält man Fällungen, die neben Glutathion, Cystin und Histidin das Tryptophan und β-Indolylessigsäure enthalten. (Auch IRION und FISCHNICH[4] benutzten die bequeme Handhabung der Aminosäuren-Quecksilberkomplexe bei ihren Untersuchungen über stoffliche Umwandlungen in der Kartoffel in den einzelnen Phasen der Keimung.)

Das Tyrosin bleibt erfahrungsgemäß längere Zeit in Lösung, wodurch eine Abtrennung vom Tryptophan möglich wird. Der Niederschlag liefert nach Lösen in Kaliumcyanidlösung und nach Vornahme anderer, weiter unten beschriebener Operationen mit Natriumnitrit eine vom Tryptophan herrührende Gelb-, das Filtrat mit Natriumnitrit eine vom Tyrosin herrührende Rotfärbung.

Unseres Wissens ist die Bestimmung des Tryptophans *und* des Tyrosins in dieser Art von anderer Seite noch nicht beschrieben worden, wenn auch die Nitrierung des Tryptophans von einigen Autoren als Bestimmungsgrundlage angegeben wird. BESSO, MONNIER und WENGER[1] beschreiben eine polarographische Mikromethode zur Tryptophanbestimmung nach Behandlung mit 3 m Salpetersäure. BAUER schreibt in „Die organische Analyse", 1945, S. 299, über den Tyrosinasenachweis, daß in salzsaurer Lösung durch Natriumnitrit eine gelbe Färbung entsteht, die über Rosa in Violett übergeht, während Tryptophan unter den gleichen Bedingungen keine ähnliche Färbung liefert.

ROTH[5] nitriert das Tryptophan in Gegenwart von H_2SO_4 und colorimetriert die entstandene Gelbfärbung. BRÜGGEMANN, DREPPER und DREPPER[2] verwenden bei der Analyse von Futtermitteln nach Zwischenschaltung der Tryptophanfällung als Quecksilbersalz, Desaminierung mit Natriumnitrit, Oxydation mit salzsaurer Eisenchloridlösung und Photometrieren nach Umsetzung mit Thymol und Trichloressigsäure.

Im folgenden geben wir eine Vorschrift wieder, die an Hand der serienmäßigen Analyse von Kartoffeln ausgearbeitet worden ist.

Vorbereitung des Analysenmaterials.

Die Kartoffeln werden mit dest. Wasser vom Schmutz befreit und mit Filtrierpapier getrocknet. Mit Hilfe eines Fleischwolfes wird ein Brei hergestellt und dieser durch ein sauberes Tuch koliert. Der auf diese Weise gewonnene Preßsaft wird zentrifugiert und vom klaren Zentrifugat jeweils 1 ml mit 4 ml 96%igem Äthanol (phenolfrei) versetzt, gut geschüttelt und nach 10 min durch ein gehärtetes, trockenes Filter (Macherey, Nagel und Co. Nr. 619) filtriert. 1 ml des klaren Filtrates enthält die Aminosäuren von 0,2 ml Originalsaft.

Bestimmung des Tryptophans.

1 ml der alkoholischen Lösung wird in einem auf 10 ml geeichten Reagensglas (*a*) mit 2 ml einer 10%igen schwefelsauren Quecksilbersulfatlösung versetzt und nach 60 min in ein ebenfalls auf 10 ml geeichtes Reagensglas (*b*) filtriert. Der Niederschlag (*N*) und das Reagensglas (*a*) werden dreimal mit wenig bidest. Wasser gewaschen. Jetzt wird der Trichter mit dem Niederschlag (*N*) auf das Reagensglas (*a*) gesetzt und aus einer Bürette werden in kleinen Portionen 2 ml 0,8%ige Kaliumcyanidlösung auf den Niederschlag getropft, der hierbei in Lösung geht. Schließlich wird das Filter dreimal mit heißem bidest. Wasser gewaschen. Die Lösung im Reagensglas (*a*) enthält jetzt das gesamte Tryptophan.

Nach Zusatz von 1 ml 10%iger Trichloressigsäure wird auf 10 ml aufgefüllt, umgeschüttelt und nach 10 min durch ein gehärtetes Filter filtriert. Von dieser Lösung kühlt man 5 ml im Reagensglas in Eiswasser, gibt 0,1 ml einer 1%igen

Natriumnitritlösung zu, schüttelt und colorimetriert nach 7 bis spätestens 10 min bei 436 mμ und 1 cm Schichtdicke im Medeorcolorimeter (Med. Werkstätten Hamburg-Eppendorf).

Bestimmung des Tyrosins.

Das Filtrat im Reagensglas (*b*) wird auf 10 ml aufgefüllt, geschüttelt und nach 10 min durch ein gehärtetes Filter filtriert. Hiervon werden 5 ml bei Zimmertemperatur mit 0,1 ml einer 1%igen Natriumnitritlösung versetzt, umgeschüttelt und nach 30 min bei 578 mμ colorimetriert. Da diese Lösung 30 min stehen muß, empfiehlt es sich, die Anfärbung mit dem Natriumnitrit *vor* der Messung des Tryptophans vorzunehmen.

Bei der Aufstellung der Eichkurve (Abb. 1) wurden die Aminosäuren in Gegenwart von etwa 0,5% Glucose im Meßkolben mit 75%igem Alkohol in Lösung ge-

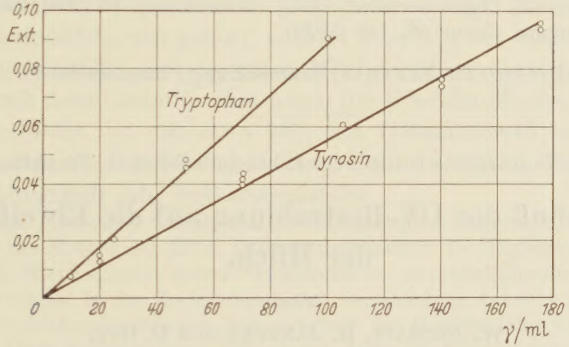


Abb. 1. Eichkurve zur Bestimmung von Tryptophan und Tyrosin.

bracht, notfalls unter sparsamem Zusatz von wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure. Der Glucosezusatz wurde gewählt, um eine Angleichung an die im Kartoffelsaft herrschenden Verhältnisse herbeizuführen.

Das Tyrosin wird gegen Wasser, das Tryptophan gegen eine entsprechend hergestellte Blindlösung colorimetriert.

Die Berechnung erfolgt durch Multiplikation des aus der Eichkurve entnommenen Wertes mit 5, da 1 ml der alkoholischen Lösung 0,2 ml Originalsaft enthält.

Nach dieser Methode lassen sich im Routineverfahren täglich etwa dreißig Tryptophan- und Tyrosinbestimmungen durchführen. Der Fehler beträgt ungefähr 7—10%.

Für die sorgfältige Ausführung analytischer Arbeiten spreche ich Fräulein Gertrud Jost meinen verbindlichen Dank aus.

Zusammenfassung.

Es wird eine Routinemethode zur gleichzeitigen Bestimmung von freiem Tryptophan und Tyrosin in pflanzlichem Material, insbesondere Kartoffeln, angegeben.

Die Methode beruht auf der Überführung der freien Aminosäuren aus dem Pflanzensaft in alkoholische Lösung mit einer Endkonzentration von etwa 75% Alkohol. Durch Zusatz von Quecksilbersulfatlösung wird

das Tryptophan gefällt, während das Tyrosin gelöst zurück bleibt. Nach Filtration und Lösen des Komplexes in Kaliumcyanidlösung und nach Zusatz von Trichloressigsäure wird das Tryptophan mit Natriumnitritlösung unter Kühlung angefärbt und innerhalb 10 min colorimetriert.

Im Filtrat wird das Tyrosin nach Zusatz von Natriumnitritlösung nach 30 min Stehen colorimetriert.

Literatur.

[1] Besso, Z., D. M. Monnier u. P. E. Wenger: Helv. chim. Acta **35**, 777 (1952); vgl. diese Z. **138**, 371 (1953). — [2] Brüggemann, J., K. Drepper u. G. Drepper: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **289**, 211 (1952); vgl. diese Z. **138**, 454 (1953). — [3] Folin, O., and J. M. Looney: J. biol. Chemistry **50**, 51 (1922). — [4] Irion, W., u. O. Fischnich: Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **59** (104), 248 (1952). — [5] Roth, H.: Angew. Chem. **52**, 149 (1939).

Dr.-Ing. Th. Breyhan, Braunschweig, Bundesallee 50.

Aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie, Frankfurt a. M.

Der Einfluß der UV-Bestrahlung auf die Eiweißstoffe der Milch.

Von

W. Diemair, H. Janecke und D. Ott.

Mit 8 Textabbildungen.

(Eingegangen am 29. Mai 1954.)

Seit der Einführung der Milchbestrahlung sind die Einwände nie verstummt, die in dieser Maßnahme einen schädigenden Einfluß auf die verschiedenen Milchbestandteile zu sehen glauben. Nachdem bereits in einer früheren Veröffentlichung experimentell bewiesen werden konnte, daß die Citronensäure[5] und die Phosphatide[10] durch die UV-Bestrahlung keine Veränderungen erfahren, wurde in neuen experimentellen Untersuchungen das Problem der Milchbestrahlung kritisch weiter verfolgt. Dabei interessierte weniger der Einfluß der UV-Bestrahlung auf physikalische Vorgänge: Photoeffekt, Fluorescenz, Phosphorescenz, als vielmehr die photochemischen Auswirkungen, die nur durch die absorbierten Strahlen bedingt sein können. Diese Untersuchungen erstreckten sich auf die mögliche Beeinflussung des Säuregrades, der Reduktaseprobe und der Geschmacksstoffe, ferner auf die biologisch wichtigen Eiweißstoffe sowie die Vitamine A, B_2, C und D_3. Hervorgehoben sei, daß bei allen Versuchen die in den Molkereien anfallende Sammelmilch verwendet und daß die Bestrahlung unter den in den Molkereien eingehaltenen praktischen Bedingungen durchgeführt wurde. Dies geschah im

Gegensatz zu den in zahlreichen Veröffentlichungen erwähnten extremen Einwirkungszeiten auf reine Lösungen der Inhaltsbestandteile, wodurch sich zwangsläufig völlig andere Voraussetzungen und damit nicht vergleichbare Werte ergeben. In den bisherigen Veröffentlichungen wurden Bestrahlungszeiten von 1 min bis zu einigen Stunden beschrieben sowie von der Norm völlig abweichende apparative Einrichtungen. Für die nachfolgenden Versuche standen die Apparate von Scholl-Scheer und eine nach einem anderen* Prinzip gebaute Schwedische Einrichtung zur Verfügung.

Da über das Verhalten der Eiweißstoffe der Milch bei der UV-Bestrahlung keine oder nur sehr lückenhafte Angaben vorliegen, wurde es an Hand neuzeitlicher physikalischer Verfahren verfolgt. Die Kuhmilch, die zu den Caseinmilcharten gehört, enthält etwa 3% des suspensionskolloiden Caseins, das 85% des gesamten Milcheiweißes ausmacht. Das Albumin, das mit dem Globulin zusammen die Eiweißstoffe des Serums und der Molke bildet, ist mit etwa 15% am Gesamteiweiß beteiligt. Sind diese Angaben als feststehend zu betrachten, so gehen diejenigen über den Globulingehalt sehr weit auseinander.

B. Bleyer[3], der einen Gehalt von 0,00035% angibt, bezweifelt, daß es sich um ein spezifisches Eiweiß der Milch handelt und nimmt die Möglichkeit von Caseinresten an. E. Waldschmidt-Leitz[19] beschreibt ein dem Globulin des Serums nahestehendes Protein. In der Zwischenzeit sind verschiedene Arbeiten erschienen, die sich mit den elektrophoretischen Eigenschaften der Milchproteine befassen und die bis zu drei Globulinfraktionen nachweisen[8]. Diese Fraktionen werden analog den Serumglobulinen als α-, β- und γ-Globulin bezeichnet, wobei dahingestellt sei, ob diese Bezeichnungen nicht willkürlich gewählt wurden. Angaben über den prozentualen Gehalt des Globulins im Verhältnis zum Albumin und Gesamteiweiß fehlen. Nach A. W. Marsden[11] soll der Lactoglobulingehalt 4,8% des Gesamteiweißes und etwa die Hälfte des Albuminanteils betragen.

* Bei der Scholl-Scheer-Apparatur (Optische Werke Steinheil, Söhne, München) fließt die Milch durch zwei Röhren, die mit kleinen Löchern versehen sind, und die sich am oberen Rande der beiden konkav gekrümmten Wandungen befinden. Sobald sie aus den Löchern in feinem Strahl austritt, trifft sie auf ein Blech und wird von diesem auf die Wandfläche verteilt. Durch die eigene Schwerkraft bildet sich zu beiden Seiten einer in der Längsachse angebrachten Quecksilberhochdrucklampe ein dünner Milchfilm von 0,2—0,5 mm Dicke, bei dessen Strömung infolge der gewölbten Wandflächen eine Turbulenz eintritt. Der Zufluß wird so reguliert, daß bei einer Bestrahlungszeit von 0,5 sec etwa 400 l/Std in einer Apparatur durchgesetzt werden können. Mehrere solcher Einzelapparate sind zu einem großen Aggregat zusammengefaßt.

Bei der Schwedischen Apparatur (Firma Ahlborn & Co., GmbH., Hamburg) wird der Milchfilm durch die Zentrifugalkraft gebildet. Die Milch läuft durch einen Einlauftrichter zu, in dem drei Quecksilberhochdrucklampen befestigt sind. Der Trichter wird zum Gebrauch so in ein konisches, rotierendes Gefäß eingehängt, daß sein Ausfluß knapp über dem Boden der Zentrifuge liegt. Durch die Zentrifugalkraft wird die am Boden des rotierenden Gefäßes auftreffende Milch in sehr dünner Schicht an den Lampen nach oben vorbeigeführt und fließt dann an einem Kühlmantel entlang wieder nach unten.

Die gesamte Fragestellung nach dem Albumin- und Globulingehalt wird umso unklarer, da in den jüngsten Veröffentlichungen über Milcheiweiß öfters ein *β-Lactoglobulin* zu den Albuminen bzw. zu den Globulinen gerechnet wird. Nach E. Ewerbeck[6] und H. Antweiler[2] wird der am schnellsten wandernde Anteil des Milchserums, das Albumin, als β-Lactoglobulin bezeichnet. W. Slatter und Mitarb.[17] bezeichnen die zwischen den einzelnen Caseinkomponenten liegenden Zonen als *β-Lactoglobulin* im Gegensatz zu O. Mellander[12], der das zwischen dem α- und β-Casein aufgefundene Protein als *Lactalbumin* angibt. W. Slatter hält das Mellandersche Lactalbumin identisch mit dem β-Lactoglobulin von A. H. Palmer[13], der nach G. Schramm[16] eine Vorschrift zur Darstellung von β-Lactoglobulin bringt.

Worauf diese unterschiedlichen und irreführenden Bezeichnungen für das Milchalbumin zurückzuführen sind, ist nicht klar, es steht auch nicht fest, ob in sämtlichen Veröffentlichungen mit dem β-Lactoglobulin das Albumin oder nicht doch ein Protein gemeint ist, das zu den Globulinen gerechnet werden soll. Diese Fragestellung bedarf einer eindeutigen Klärung.

Das in der vorliegenden Arbeit als *β-Lactoglobulin* bezeichnete Protein müßte analog den vorstehenden Veröffentlichungen mit dem Milchalbumin identisch sein.

Im Hinblick auf die Milchbestrahlung und die dadurch mögliche Anreicherung der Milch mit Vitamin D_3 gewinnen die Eiweißbestandteile der Milch eine besondere Bedeutung. G. Supplee[18] berichtete als erster, daß der antirachitische Stoff nicht nur an das Milchfett, sondern auch an Lactalbumin gebunden sei. O. Hövels[9], der in der Magermilch noch etwa 20% des Vitamins D_3 festgestellt hat, bestätigt diese Befunde und erhärtet damit die Ergebnisse, die K. Scheer[15] mit Magermilch selbst bei schweren Rachitiserkrankungen beobachtete, im Gegensatz zu W. Grab[6b].

Experimenteller Teil.

Zur Klärung der offenen Fragen wurde die Papierelektrophorese nach dem Verfahren von W. Grassmann und K. Hannig[7] benutzt. Die Arbeitsvorschrift wurde genau eingehalten, doch sei hier noch auf einige vereinfachende Handgriffe und Ergänzungen hingewiesen, die die Durchführung wesentlich erleichtern und auch billiger gestalten.

Bei dem angewandten Auswerteverfahren müssen die einzelnen aufgetrennten Fraktionen stets parallel zur Schmalseite des Papiers verlaufen und dürfen nicht gebogen sein. Innerhalb der Fraktionen sollen die Proteine gleichmäßig verteilt sein. Ist jedoch senkrecht zur Wanderungsrichtung ein Konzentrationsgradient aufgetreten, so sind die Konzentrationsangaben bei der Ausmessung nicht mehr genau. Die Einhaltung dieser Bedingung, namentlich bei jeweils vier verschiedenen Streifen die zu einer Versuchsreihe gehören und miteinander verglichen werden sollen, ist sehr schwierig. Die gute Ausbildung der Zonen kann aber weitgehend durch das Auftragen des zu trennenden Gemisches beeinflußt werden. Dieser Vorgang erfordert einige Erfahrung und Geschicklichkeit, vor allem, wenn es sich um viscose Flüssigkeiten handelt, oder wenn die Substanz mehrmals aufgetragen werden muß, um bei der Auswertung meßbare Konzentrationen zu bekommen. Nur allzu leicht wird das angefeuchtete Papier bei dem Hin- und Herfahren mit der Pipette aufgerauht oder gar durchstoßen und damit ein gleichmäßiges Ausfließen verhindert. Aber auch bei vorsichtigem Entlangfahren an dem aufgezeichneten Strich kann es zuweilen vor-

kommen, daß das Gemisch nicht immer kontinuierlich aus der senkrecht zum Papier gehaltenen Mikropipette ausfließt. Die dadurch entstehende ungleichmäßige Verteilung, die man beim Auftragen nicht wahrnehmen kann, und die sich erst nach der Anfärbung zeigt, macht sich natürlich bei der Auswertung nachteilig bemerkbar.

Ebenfalls kann sich die durch die angelegte Spannung hervorgerufene Wärmestauung ungünstig auf die Auftrennung des Stoffgemisches auswirken: Die Stromstärke kann während der Versuchsdauer schwanken, und durch Verdunstung treten leichte Veränderungen in der Konzentration des Puffers ein. Das verdunstete Wasser kondensiert sich an dem Glasdeckel der Elektrophoresekammer und tropft zuweilen von dort auf die Papierstreifen. Deshalb muß für ein schnelles Ableiten der entstehenden Wärme gesorgt werden. H. D. Cremer und A. Tiselius[4] schlagen vor, die Papierstreifen zwischen zwei Glasplatten zu legen und sie so in Chlorbenzol einzubetten. Doch soll sich dieses Verfahren nicht bewährt haben. Am geeignetsten wäre ein Kühlraum, in dem die Elektrophorese bei den nötigen tiefen Temperaturen durchgeführt werden könnte. In amerikanischen Arbeiten sind die Pufferzusammensetzungen auf Temperaturen von 2° C bezogen. Da kein Kühlraum zur Verfügung stand, wurden die beiden verwendeten Kammern mit einem Gummischlauch umwickelt, durch den analog zu einer Kühlschlange dauernd kaltes Wasser floß. Noch besser ist es, die Kammern in einen Trog zu stellen, der ständig mit eiskaltem Wasser beschickt wird. Vollständig konnte aber auch hiermit die Verdunstung nicht beseitigt werden.

Die Anfärbung mit Amidoschwarz 10 B bietet gegenüber den bisher verwendeten Farbstoffen große Vorteile. Sie ist um ein mehrfaches intensiver als diejenige mit Azocarmin oder mit Bromphenolblau, weshalb die Menge der aufzutragenden Substanz noch kleiner als bei den anderen Verfahren gewählt werden kann. Gleichzeitig erhält man schärfere Fraktionen. Der Farbstoff besitzt weiterhin im Gegensatz zu den anderen ein hohe Affinität zu den Eiweißstoffen, so daß die Farbtiefe der angefärbten Streifen proportional zur Eiweißmenge ist. Nach der Arbeitsvorschrift wird die An- und Entfärbung in Wannen vorgenommen, in die die Streifen eingelegt und zum besseren Ablösen des Farbstoffes mit einem Glasstab hin- und herbewegt werden sollen. Da die Beschaffung von mehreren Wannen dieses Ausmaßes schwierig und kostspielig war, wurden an deren Stelle Glaszylinder von 500 ml Inhalt verwendet, die, wie sich nachher herausstellte, viel geeigneter als die Wannen waren. Zwischen die einzelnen Streifen wird an deren einem Ende jeweils eine dünne Korkscheibe gelegt, Streifen und Kork werden in einer gewöhnlichen Wäscheklammer eingespannt, und durch das Loch der Klammerfeder wird ein dünner Glasstab hindurchgeführt. Der Glasstab liegt auf dem oberen Rand der Standzylinder auf. Diese einfache Art des Einhängens hat sich auch beim Wechseln des Auswaschbades gut bewährt. Um das Papier an den Stellen, die frei von Eiweißzonen sind, möglichst vollständig entfärben zu können, muß es immer wieder in frische Elutionsflüssigkeit getaucht werden. Diese Entfärbung geht nun so vonstatten, daß nebeneinander sechs Glaszylinder stehen. Der erste ist für die Anfärbung bestimmt, die fünf anderen enthalten die Elutionsflüssigkeit. Mühelos können die Streifen an der Klammer aus einem Zylinder herausgenommen und in den nachfolgenden wieder eingehängt werden, bis die gewünschte Entfärbung erzielt ist. Das umständliche Bewegen der in den Wannen naturgemäß aufeinander liegenden Streifen zum schnelleren Ablösen des überschüssigen Farbstoffes wird dadurch ersetzt, daß die in die Zylinder hängenden Streifen mit Luft umspült werden. Die mit Hilfe eines Glasrohres, das bis zum Boden des betreffenden Zylinders reicht, in die Flüssigkeit eingeblasene Luft verursacht eine dauernde Bewegung, verhindert ein Zusammenhängen der Streifen, läßt keine Bildung einer konzentrierten Farbstoffschicht entlang der Streifen zu und trägt somit zum schnellen Auswaschen des Farbstoffes bei.

Um die Streifen für die Ausmessung durchsichtig zu machen, wird Anisol verwendet, das dem Paraffinöl aus folgendem Grund vorzuziehen ist. Beim blasenfreien Einlegen der Streifen, das die Voraussetzung für eine einwandfreie Messung ist und das am besten gelingt, wenn die obere Glasplatte über die untere mit dem auf ihr liegenden Streifen geschoben wird, muß genügend Transparentflüssigkeit vorhanden sein. Auch bei sorgfältigem Arbeiten läßt es sich nicht vermeiden, daß zuweilen etwas Flüssigkeit abtropft. Wird Anisol verwendet, so verdunsten im Gegensatz zum Paraffinöl diese Tropefn nach kurzer Zeit vollständig, ohne Flecken zu hinterlassen. Auch die ausgewerteten Streifen können bei Verwendung von Anisol nach dem Verdunstenlassen aufgehoben und unter Umständen später zum Vergleich herangezogen werden.

Als geeignete Papiere kommen in Frage: Schleicher & Schüll Nr. 6024 und Whatman Nr. 1.

Rohmilch (unbehandelt). Nicht entfettete und nicht dialysierte Rohmilch wurde unter Zuhilfenahme des bei Blutserum gut arbeitenden Michaelis-Puffers* (p_H = 8,6) nach W. Grassmann und K. Hannig aufgearbeitet. Wie das Pherogramm erkennen läßt, findet *keine* Auftrennung statt, auch nicht bei Änderung des Phosphatpuffers** (p_H = 6,6). Es ist nicht erkennbar, ob sämtliche Milchproteine im Pherogramm abgeschieden wurden oder nur eines. In diesem Fall müßte es das Casein sein; denn Albumin und Globulin können wegen ihrer geringeren Konzentration nicht sichtbar werden. Um diese beiden Proteine für sich auftrennen zu können, wurde ein albumin-globulinhaltiges Serum durch Ausfällung des Caseins hergestellt.

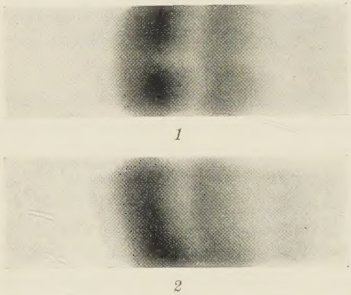


Abb. 1. *1* Spontanserum, *2* Tetraserum.

Milchserum. 50 ml Milch werden mit 5 ml Tetrachlorkohlenstoff 10 min lang und anschließend mit 1 ml einer 20%igen Essigsäure 5 min lang geschüttelt. Das von den ausgeschiedenen Eiweißstoffen abgetrennte Filtrat war klar und gelbstichig. Nach dem Auftragen von 0,01 ml Serum (Veronalpuffer) konnte selbst bei Erhöhung der Menge auf das Dreifache keine Auftrennung beobachtet werden. Es wurde daraufhin das Serum durch Gefriertrocknung[1] angereichert, wobei ein voluminöses, farbloses Pulver erhalten wurde, das sich in Wasser gut zu einer viscosen Flüssigkeit auflöst. Die Abb. 1 gibt die Pherogramme an und zeigt deutlich, daß beim Auftragen von 0,04 ml Serum (Phosphatpuffer) eine

* 9,809 g Veronalnatrium, 6,476 g Natriumacetat, 60 ml 0,1 n Salzsäure auf 1 Liter gelöst.

** 62 8% einer 0,0667 m Kaliumphosphatlösung (9,078 g KH_2PO_4 im Liter) und 37,2% einer 0,0667 m Natriumphosphatlösung (11,867 g $Na_2HPO_4 . 2H_2O$ im Liter.

schöne Auftrennung möglich ist und daß hier das Spontanserum und das Tetraserum gut übereinstimmen.

Nunmehr war die Frage experimentell zu klären, um welche Proteine es sich hier handelt (siehe S. 251 2). Die Annahme, daß die eine der beiden Zonen mit der Albuminfraktion identisch sei, lag nahe. Zum Vergleich wurde Blutserum angewendet, da in ihm die Proteine in nativem Zustand vorhanden sind. Nach orientierenden Vorversuchen, die eine Übereinstimmung im Pherogramm des Tetraserums erkennen ließen, wurde so verfahren, daß das Tetraserum und das Blutserum gesondert auf je einem Streifen Papier aufgetrennt, jedoch nur die Streifen mit dem Blutserum angefärbt wurden. Aus dem Papierstreifen mit Tetraserum wurden die Stellen herausgeschnitten, die auf derselben Höhe mit der Albuminfraktion des Blutserums lagen. Diese Streifen wurden mit dest. Wasser behandelt, die Lösung gefriergetrocknet, in Wasser wieder aufgelöst und die Lösung vergleichsweise mit Blutserum laufen gelassen. Die Abb. 2 zeigt die Pherogramme des Tetraserums, des Blutserums und der Elutionslösung, verglichen mit dem Blut- und Tetraserum. Es fällt auf, daß nur eine einzige Zone gleich schnell mit der *Albuminfraktion* des Blutserums gelaufen war. Mit diesen Pherogrammen 2 und 4 (Abb. 2) wird die Beobachtung von B. D. Polis[14] bestätigt, dem auch keine elektrophoretische Trennung von Blutserumalbumin und Milchserumalbumin gelungen war. Des weiteren fällt auf, daß die noch unbekannte Zone des Tetraserums mit *keiner* der beiden Globulinfraktionen des Blutserums übereinstimmt.

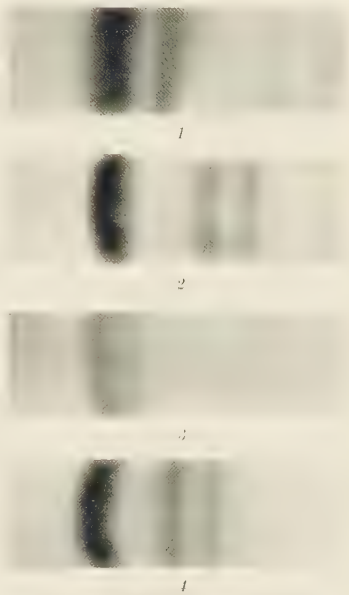


Abb. 2. *1* Tetraserum, *2* Blutserum, *3* Albuminfraktion (Tetraserum), *4* Tetraserum + Blutserum.

Die Versuche der Auftrennung der Milch wurden nun in der Weise fortgesetzt, daß nach W. Slatter[17] die entrahmte Milch mit der 3fachen Menge Phosphatpuffer verdünnt und anschließend mehrere Tage gegen denselben Puffer dialysiert wurde. Dann wurde die Lösung gefriergetrocknet, den Rückstand löste man in 2 ml destilliertem Wasser zu einer viscosen Flüssigkeit und trennte davon 0,04 ml papierelektrophoretisch auf.

Es ließen sich deutlich 3 Zonen unterscheiden, von denen die der Anode am nächsten liegende das *α-Casein* war, ihm folgen die *Albumin-*

und die *β-Caseinfraktion*. Zwischen dem β-Casein und der Auftragstelle müßte sich der *Globulinanteil* befinden.

Nun ist bekannt, daß bei Kuh- und Frauencolostralmilch der Casein- und Albuminanteil zugunsten des *Globulins* zurücktreten. Es müßte demnach bei der Auftrennung einer dieser Milcharten zwischen dem Startpunkt und der β-Casein-Zone mindestens eine Globulinzone beobachtet werden. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wenn man Frauencolostralmilch* papierelektrophoretisch auftrennt (Abb. 3). Dem stark angefärbten Globulingradienten wandert eine schwache Zone voraus, die dieselben Wanderungseigenschaften wie das β-Casein besitzt. Mit diesem Versuch wird auch bewiesen, daß die Globuline der Rohmilch und des Tetraseriums nicht erfaßt werden können, weil

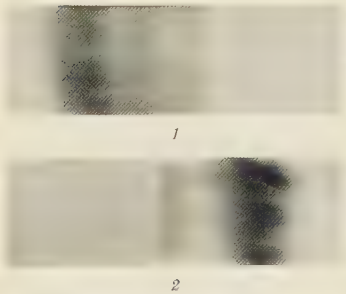


Abb. 3. *1* Rohmilch, *2* Frauencolostralmilch.

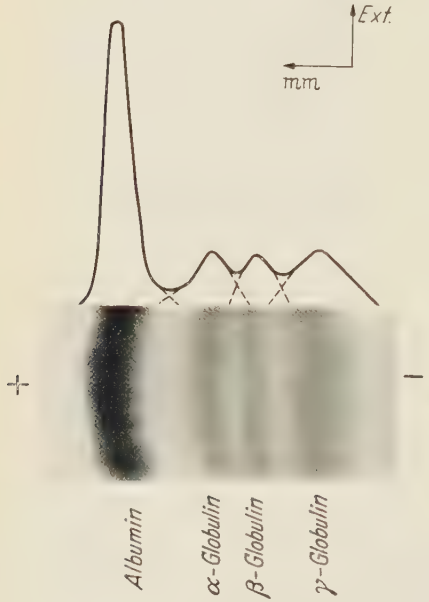


Abb. 4. Pherogramm von unbestrahltem Blutserum.

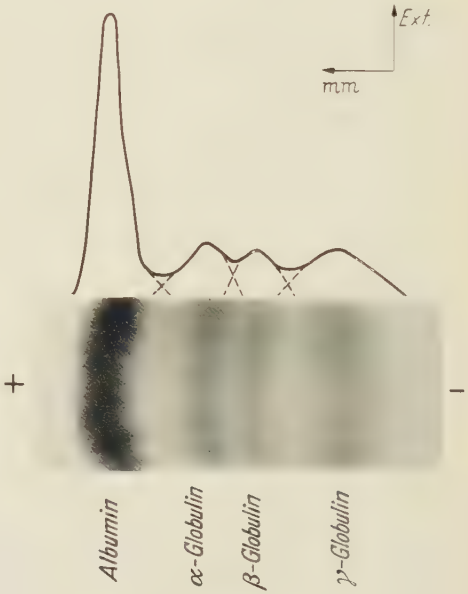


Abb. 5. Pherogramm von 60 min lang bestrahltem Blutserum.

* Diese wurde uns freundlicherweise von der Universitätsfrauenklinik Frankfurt a. M. überlassen, wofür auch an dieser Stelle unser verbindlichster Dank ausgesprochen sei.

ihre Konzentration zu gering ist. Es wurden daher für die weiteren Untersuchungen die Milch und nicht das Serum herangezogen.

Bestrahlungsversuche. Wie aus den Abb. 4 und 5 hervorgeht, treten selbst bei 60 min langer Bestrahlung beim Blutserum keinerlei Veränderungen ein. Die beiden Abbildungen lassen die einzelnen Zonen erkennen. Die gute Ausbildung dieser Zonen bei der Papierelektrophorese von unbestrahltem Blutserum ist bekannt. Dieselben Beobachtungen konnten auch bei Schafblutserum gemacht werden, von dem größere Mengen zur Verfügung standen.

Zur Untersuchung der Veränderungen der Milchproteine wurde die Rohmilch unter den bekanntgegebenen praktischen Bedingungen 1, 2 und 3mal bestrahlt, gegen den Phosphatpuffer dialysiert, hierauf gefriergetrocknet und der Rückstand in 2 ml dest. Wasser aufgelöst. Darauf wurden 0,04 ml aufgetragen und nach 15stündiger Wanderungszeit wurde der Streifen angefärbt. Ein zuweilen auftretender, geringfügiger Unterschied in der Ausbildung der Zonen kann dadurch verursacht sein, daß die Rohmilch und der 1mal bestrahlte Anteil einerseits sowie der 2- und 3mal bestrahlte Anteil andererseits jeweils in einer Kammer aufgetrennt wurden.

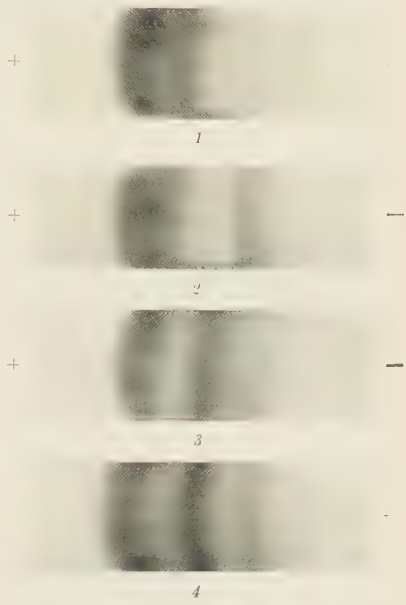


Abb. 6. *1* Rohmilch (nicht entrahmt und dialysiert), *2* Tetraserum (Veronalpuffer), *3* Tetraserum (Phosphatpuffer), *4* Bestrahltes Tetraserum (Phosphatpuffer).

Die Abb. 6 zeigt nochmals die Wanderungsgeschwindigkeit unbehandelter Milch, diejenige von Rohmilchserum sowie diejenige des Serums von bestrahlter Milch.

In den Abb. 7 und 8 (S. 252) sind 2 Pherogramme festgehalten, die zu einer Versuchsreihe gehören. Abgebildet sind die Pherogramme für Rohmilch und für bestrahlte Milch (1mal bestrahlt). Der Startpunkt liegt jeweils am äußersten rechten Streifen, auf welchen die einzelnen Fraktionen und die darüber liegenden entsprechenden Kurven gut erkennbar sind. Die Pherogramme zeigen, daß die der Anode am nächsten liegende Zone das α-Casein ist (Zone I), die sich daran anschließende Zone (II) ist das β-Lactoglobulin, der die β-Caseinzone (III) folgt.

Der 2- und 3mal bestrahlte Anteil verhält sich papierelektrophoretisch ebenso. Aus einer großen Zahl von in der angegebenen Weise durch-

geführten Versuchen wurden die Durchschnittswerte der prozentualen Flächeninhalte im Verhältnis zur Gesamtfläche errechnet und in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Bei keiner der drei Fraktionen ist eine gleichmäßig verlaufende Veränderung der verschiedenen Flächeninhalte zu beobachten, auch nicht bei mehrmaliger Bestrahlung. Beim α-Casein tritt die höchste Differenz von 2,25% zwischen der Rohmilch und dem zweimal bestrahlten Anteil auf, die Abnahme von der Rohmilch zum dreimal bestrahlten Anteil beträgt jedoch nur 1,85%. Beim β-Lactoglobulin ergeben sich kaum Änderungen. Die größte Abnahme, die zwischen dem zwei- und dreimal

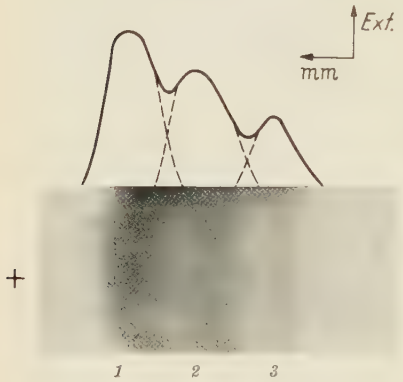


Abb. 7. Pherogramm von Rohmilch. *1* α-Casein 46,6 %, *2* β-Lactoglobulin 35,9 %, *3* β-Casein 17,5 %.

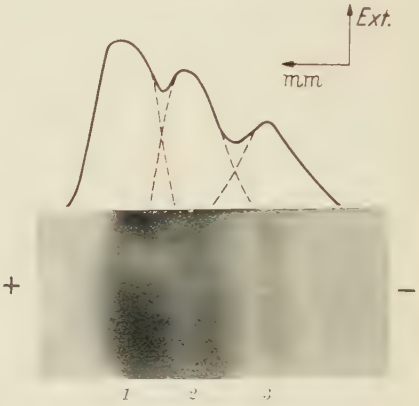


Abb. 8. Pherogramm von 1 mal bestrahlter Milch. *1* α-Casein 46,1 %, *2* β-Lactoglobulin 34,2 %, *3* β-Casein 19,7 %.

bestrahlten Anteil stattfindet, beträgt nur 1,5%, dagegen ist beim Vergleich der Rohmilch mit dem dreimal bestrahlten Anteil eine Zunahme von 0,75% β-Lactoglobulin festzustellen. Etwas stärkere Schwankungen zeigen die Flächeninhalte des β-Caseins. Dort besteht zwischen der Rohmilch und dem zweimal bestrahlten Anteil der größte Unterschied, der 9,5% beträgt. Der Wert der dreimal bestrahlten Milch

Tabelle 1.

	Rohmilch %	Anzahl der Bestrahlungen		
		1 %	2 %	3 %
α-Casein	52,10	52,21	51,90	52,12
β-Lactoglobulin	33,59	33,43	33,40	33,90
β-Casein	13,21	14,36	14,70	13,98

liegt jedoch gegenüber der Rohmilch um 5% höher. Zieht man die zahlreichen Fehlerquellen bei der elektrophoretischen Auftrennung von vier miteinander zu vergleichenden Proben in Betracht, die sich vom Auftragen der Lösung an über das Wandernlassen und Auswerten der Kurven bis zum Ausmessen mit dem Planimeter ergeben, so können diese geringfügigen Änderungen nur als Schwankungen gewertet werden, die noch innerhalb der Fehlergrenze liegen.

Es läßt sich demnach bei der Einwirkung der UV-Strahlen auf die Milch keine nachteilige Veränderung der Milchproteine α-Casein, β-Lactoglobulin und β-Casein feststellen.

Somit besteht Übereinstimmung mit den Untersuchungsergebnissen von T. Hellbrügge u. Mitarb.[8], die die Milchproteine nach der Ultrazentrifugierung mit der Tiseliusschen Apparatur aufgetrennt hatten und weder Veränderungen am Albumin und an 3 Globulinfraktionen, noch ein Auftreten neuer Eiweißkomponenten beobachten konnten.

Zusammenfassung.

An Hand der Papierelektrophorese wurde die Einwirkung der UV-Bestrahlung auf die Eiweißstoffe der Milch verfolgt. Die Bestrahlung wurde unter den in den hiesigen Großmolkereien gehandhabten praktischen Bedingungen mit der Scholl-Scheer-Einrichtung der Firma Steinheil Söhne, München, durchgeführt.

Papierchromatographisch wurde (nach orientierenden Vorversuchen mit Milch-, Blut- und Schafblutserum) die entrahmte, gegen Phosphatpuffer (p_H 6.6) dialysierte Milch, die durch Gefriertrocknung schonend eingeengt worden war, aufgetrennt. Das so erhältliche farblose Pulver läßt sich leicht in dest. Wasser zu einer viscosen Lösung auflösen.

Die Pherogramme lassen bei den unter den angegebenen Bedingungen ausgeführten UV-Bestrahlungen keine Veränderungen an den Milchproteinen α-Casein, β-Lactoglobulin und β-Casein erkennen.

Literatur.

[1] Acker, L., W. Diemair u. R. Jäger: Biochem. Z. **322**, 471 (1952). — [2] Antweiler, H.: Angew. Chem. **59**, 33 (1947); vgl. diese Z. **129**, 91 (1949). — [3] Bleyer, B.: Handbuch der Milchwissenschaft, 1. Tl. Bd. 1. Wien: Springer-Verlag 1930. — [4] Cremer, H. D., u. A. Tiselius: Biochem. Z. **320**, 293 (1950). — [5] Diemair, W., u. G. Schwindling-Manderscheid: Diese Z. **138**, 179 (1953). — [6] Ewerbeck, H.: Milchwissenschaft **7**, 370 (1952). [6b] Grab, W.: Milchwissenschaft **5**, 299 (1950). — [7] Grassmann, W., u. K. Hannig: Naturwissenschaften **37**, 496 (1950). — [8] Hellbrügge, T., L. Scheid-Seydel u. H. Martin: Z. Kinderheilkunde **70**, 1 (1951). — Freimuth, U.: Biochem. Z. **324**, 476 (1953). [9] Hövels, O.: Mschr. Kinderheilkunde **101**, 176 (1953). — [10] Kaufmann, H. P., J. Baltes u. B. Sibbel: Fette u. Seifen **52**, 736 (1950). — [11] Marsden, A. W.: Commonwealth Bureau of Dairy Science Shinfield, Readg, England 1953. [12] Mellander, O.: Biochem. Z. **300**, 240 (1939). — [13] Palmer, A. H.: J. biol. Chemistry **104**, 359 (1934). — [14] Polis, B. D., H. W. Shmukler and J. H. Custer: J. biol. Chemistry **187**, 349 (1950). — [15] Scheer, K.: Z. Kinderheilkunde **62**, 104 (1940). [16] Schramm, G., u. G. Braunitzer: Z. Naturforsch. **5b**, 297 (1950). [17] Slatter, W. L., and Q. van Winkle: J. Dairy Science **35**, 1083 (1952). — [18] Supplee, G., and M. Dorcas: J. Dairy Science **17**, 433, 483 (1934). — [19] Waldschmidt-Leitz, E.: Chemie der Eiweißkörper. Stuttgart: Enke-Verlag 1950.

Prof. Dr. Dr. W. Diemair, Frankfurt a. M., Paul-Ehrlich-Straße 40.

Aus dem Chemischen Forschungslaboratorium
der Fa. Dr. Willmar Schwabe, G.m.b.H., Karlsruhe.

Die gemeinsame Bestimmung von Kalium und Triäthanolamin mit Natriumtetraphenyloborat.

Von
RICHARD NEU.

(Eingegangen am 19. Juni 1954.)

Das von G. WITTIG und Mitarb. in die chemische Analyse eingeführte Natriumtetraphenyloborat[4] hat sich zur Bestimmung des Kaliums und einer großen Anzahl organischer Basen als hervorragend geeignet erwiesen[3]. Schwieriger und meines Wissens auch noch nicht versucht, ist die gleichzeitige Bestimmung mit Natriumtetraphenyloborat fällbarer anorganischer und organischer Kationen. So ist z. B. eine wichtige Aufgabe die zuverlässige Bestimmung von Kalium und Triäthanolamin nebeneinander, die bisher nur umständlich zu lösen ist und stets zwei getrennte Analysen erforderlich macht. Das Kalium wird als Perchlorat und das Triäthanolamin als Hydrojodid ausgewogen. Beide Bestimmungen werden in zwei Proben vorgenommen. Während man bei Kalium ohne weiteres genaue Resultate erhält, besteht beim Triäthanolamin die Schwierigkeit, daß das zum Waschen verwendete Isopropanol für das Hydrojodid eine gewisse Löslichkeit zeigt und je ml verbrauchter Waschflüssigkeit 1 mg von der Auswaage in Abzug gebracht werden muß. Die größere Schwierigkeit liegt aber darin, daß das vorhandene Kaliumsalz bei der Bestimmung des Triäthanolamins stört. Man muß das Triäthanolamin (es liegt als Chlorhydrat vor) zunächst aus dem eingedampften und getrockneten Rückstand mit einem den anorganischen Anteil nicht lösenden Lösungsmittel ausziehen und kann es dann erst als Hydrojodid fällen. Der Zeit- und Arbeitsaufwand dafür ist beträchtlich.

Da im Natriumtetraphenyloborat ein Reagens zur Verfügung steht, das sowohl Kalium als auch Triäthanolamin fällt, sollte erstens eine gemeinsame Bestimmung, und zweitens durch Zerlegung des Tetraphenyloboratniederschlages mit Überchlorsäure eine Trennung des Triäthanolamins vom Kalium möglich sein*.

Wir untersuchten zunächst die Bedingungen, unter denen Triäthanolamin möglichst quantitativ gefällt werden kann. Die Versuche wurden mit selbst hergestelltem, reinem Chlorhydrat vorgenommen, da in dieser

* Ob sich die von H. FLASCHKA, A. HOLASEK und A. M. AMIN[2] angegebene acidimetrische Mikrobestimmungsmethode des Kaliums neben Ammonium auch für die Kaliumbestimmung neben Triäthanolamin eignet, haben wir bisher nicht geprüft.

Form das Alkanolamin meist in den Analysen vorliegt. Für das gefällte Triäthanolamintetraphenyloborat wurde ein Schmp. von 139—140° C gefunden.

Aus den im Versuchsteil wiedergegebenen Analysen geht hervor, daß die Fällung am besten bei einer Temperatur von 20° C und einem p_H-Wert von 5—6 ausgeführt wird. Nach 24stündigem Stehen im Eisschrank wird abgesaugt. Die Fällung ist nicht ganz quantitativ. Aus dem Waschwasser scheiden sich nach sehr langem Stehen feine Nadeln aus, die einen Schmp. von 138—140° C haben und mit der aus reinem Triäthanolaminchlorhydrat erhaltenen Fällung keine Schmelzpunktdepression zeigen.

Bei orientierenden Kaliumbestimmungen wurden 99—100% des eingesetzten Kaliums wiedergefunden.

Bei der gemeinsamen Ausfällung von Kalium und Triäthanolamin liegen die Werte um etwa 5% zu niedrig. Die Differenz wird im wesentlichen durch die Löslichkeit des Triäthanolaminniederschlages verursacht*. Nach dem Wägen wird der Kalium und Triäthanolamin enthaltende Niederschlag mit alkoholischer Überchlorsäure auf dem zum Absaugen verwendeten Sintertiegel zersetzt.

Das in Äthanol unlösliche Kaliumperchlorat bleibt auf dem Tiegel zurück, während das organische Anion und Kation herausgelöst werden. Das Kaliumperchlorat wird gewogen. Von dem angewandten Kalium werden auf diese Art rund 98% wiedergefunden. Die Analyse ist verhältnismäßig schnell durchzuführen.

Über die Bestimmung anderer Alkanolamine in Gegenwart anorganischer Kationen, wie sie häufig in Gemeinschaft vor allem in Pflanzen vorkommen, werden wir demnächst berichten. Die Fehler bei der Fällung von Monoäthanolamin sind beträchtlich größer als bei der Bestimmung von Triäthanolamin.

Versuchsteil (unter Mitarbeit von E. Melzer).

Kaliumbestimmung. Die 1%ige Kaliumchloridlösung wurde bei 20° C mit verdünnter Essigsäure auf einen p_H-Wert von 5—6 gebracht und mit 3%iger Kalignostlösung in bidestilliertem Wasser versetzt. Nach 1½ Std wurde der Niederschlag abgesaugt und mit destilliertem Wasser (p_H 5—6) gewaschen (Tab. 1).

Tabelle 1.

mg Einwaage	ber. mg Auswaage	gef. mg Auswaage	mg Differenz
100	479,9	481,4	+ 1,5
50	240,0	238,6	— 1,4
20	96,0	95,4	— 0,6

* Die Analysenfehler dürften sich durch Verwendung einer mit Triäthanolamintetraphenyloborat gesättigten Waschflüssigkeit verringern lassen, ähnlich wie dies bei der Mikrobestimmung des Kaliums der Fall ist[1]. Wir haben Versuche in dieser Richtung nicht angestellt, weil uns die erhaltene Genauigkeit für die praktische Anwendung des Analysenverfahrens ausreichend scheint.

Triäthanolaminbestimmung. Das Triäthanolaminchlorhydrat wurde bereitet durch Lösen von 10 g Triäthanolamin in 14 ml 25%iger Salzsäure in der Wärme, Absaugen der im Eisschrank ausgeschiedenen Kristalle, Waschen mit Äthanol und Umkristallisieren aus Äthanol-Wasser. Der Schmelzpunkt lag bei 178° C. Eine Chlorbestimmung durch Titration mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung ergab 19,1% Cl, ber. 19,1% Cl.

Für die Bestimmung des Triäthanolamins wurden 1%ige wäßrige Lösungen des Chlorhydrates hergestellt; davon wurden die in der nachfolgenden Tab. 2 angegebenen Mengen mit der Pipette abgemessen. Die Fällungen wurden bei 20° C und einem mit 2 n Essigsäure eingestellten p_H-Wert von 5—6 vorgenommen. Nach 24stündigem Aufbewahren im Eisschrank wurde abgesaugt.

Tabelle 2.

ml Tri-HCl	ml 3%ige $Na(B[C_6H_5]_4)$-Lösung	Auswaage		% Ausbeute	% Differenz
		mg gef.	mg ber.		
10	15	242,1	252,3	96,0	— 4,0
10	15	240,4	252,3	95,3	— 4,7
5	8	117,1	126,2	92,8	— 7,2
5	8	128,8	126,2	102,1	+ 2,1
2	4	52,2	50,5	103,4	+ 3,4
2	4	51,2	50,5	101,4	+ 1,4

Die Niederschläge wurden mit durch Essigsäure auf p_H 5—6 angesäuertem Wasser gewaschen. Das erste Waschwasser schied nach längerem Stehen feine Kristalle aus, die einen Schmelzpunkt von 138—140° C aufwiesen und mit reinem Triäthanolamintetraphenyloborat keine Schmelzpunktdifferenz gaben. Die Differenzen in den Auswaagen werden durch eine gewisse Wasserlöslichkeit der Triäthanolamintetraphenyloboratfällung verursacht.

Zur gemeinsamen Bestimmung von Kalium und Triäthanolamin wurden ebenfalls 1%ige wäßrige Lösungen von Kaliumchlorid und dem Chlorhydrat von Triäthanolamin verwendet. Die Fällungen wurden wieder bei 20° C und p_H 5—6 durchgeführt und vor dem Absaugen 24 Std im Eisschrank aufbewahrt (Tab. 3).

Tabelle 3.

ml KCl	ml Tri-HCl	ml 3%ige $Na(B[C_6H_5]_4)$-Lösung	Auswaage		% Ausbeute	% Differenz
			mg gef.	mg ber.		
5	5	30	350,6	366,2	95,7	— 4,3
5	5	30	347,7	366,2	95,0	— 5,0
5	4	25	317,6	340,9	93,2	— 6,8
5	4	25	327,4	340,9	96,0	— 4,0
5	3	25	299,0	315,7	94,7	— 5,3
5	3	25	305,8	315,7	96,8	— 3,1

Die Niederschläge wurden auf einem Porzellanfiltertiegel (A 2) abgesaugt und mit Wasser vom p_H 5—6 nachgewaschen. Für die ersten beiden Fällungen wurden je 30 ml Waschwasser und für die übrigen je 25 ml verwendet. Die Tiegel wurden über Schwefelsäure und Diphosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann ausgewogen. Die mittlere Differenz bei einer Einwaage von 50 mg Kaliumchlorid und 30—50 mg Triäthanolaminchlorhydrat beträgt 4,75%.

Um in den das Kalium und das Triäthanolamin enthaltenden Niederschlägen das Kalium zu bestimmen, wurden die Tiegel auf einen Vorstoß gesetzt, ein Gemisch aus 2 ml 70%iger Überchlorsäure und 8 ml Äthanol wurde aufgegossen und 1 Std unter gelegentlichem Umrühren mit einem Glasstäbchen ohne zu saugen stehen gelassen, dann wurde scharf abgesaugt und mit 20 ml Äthanol nachgewaschen. Die Tiegel wurden im Vakuumexsiccator getrocknet und dann gewogen (Tab. 4).

Tabelle 4.

mg Niederschlag K- u. Tri-B$(C_3H_8)_4$	Auswaage $KClO_4$		Kalium (K)	
	mg gef.	mg ber.	% gef.	% Differenz
317,6	91,2	92,85	98,2	1,8
327,4	91,0	92,85	98,0	2,0
299,0	91,8	92,85	98,9	1,1
305,8	91,2	92,85	98,2	1,8

Die mittlere Differenz zwischen berechnetem und gefundenem Kaliumgehalt beträgt 1,67%.

Es werden also nach der vorstehend beschriebenen Methode etwa 98,0% des eingesetzten Kaliums wiedergefunden; das sind von den vorstehend berechneten 26,2 mg Kalium 25,72—25,89 mg.

Literatur.

[1] Flaschka, H.: Diese Z. **136**, 99 (1952). — [2] Flaschka, H., A. Holasek u. A. M. Amin: Diese Z. **138**, 161 (1953). — [3] Vgl. Geilmann, W., u. W. Gebauhr: Diese Z. **139**, 161 (1953). — [4] Wittig, G., u. P. Raff: Liebigs Ann. Chem. **573**, 195 (1950). — Raff, P., u. W. Brotz: Vgl. diese Z. **133**, 241 (1951).

Dr. Richard Neu, Karlsruhe, Am Durlacher Bahnhof 4.

Aus dem anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg.

Trennung kleiner Mengen Gallium von Eisen mit einem stark basischen Anionenaustauscher.

Von

E. Blasius und M. Negwer.

(Eingegangen am 11. August 1954.)

Die Trennung des Galliums vom Eisen gehört zu den schwierigsten Trennoperationen in der Analyse des Galliums. Von den allgemein anwendbaren Fällungsmethoden eignet sich ohne weiteres keine, da stets Eisen mit ausfällt. Man ist daher auf spezielle Verfahren angewiesen, die jedoch entweder schwierig oder ungenau sind[2].

Die Tatsache, daß das Hydroxyd des Galliums im Gegensatz zu dem des Eisens in Laugen löslich ist, wurde von verschiedenen Autoren[4] für Trennungen der beiden Metalle ausgenutzt. Die Arbeiten zeigten jedoch,

daß stets eine mehrmalige Fällung notwendig ist, um eine Adsorption des Galliums an das Eisenhydroxyd zu verhindern. Diese soll nur dann unterbleiben, wenn man eine Alkalihydroxydschmelze zur Gewinnung des Eisenhydroxyds verwendet[6].

Die unterschiedliche Löslichkeit von Metallhydroxyden in Laugen gestattet die Anwendung einer ganz speziellen Trennmethode mit Kationenaustauschern. Der Kationenaustauscher, der mit den zu trennenden Metallen beladen ist, wird mit Alkalilauge behandelt, wobei nur das in Laugen lösliche Metallhydroxyd von dem Austauscher entfernt wird, während sich das in Laugen unlösliche auf ihm niederschlägt. Diese Methode wurde zur Trennung des Chroms vom Molybdän[7] und des Eisens und Kupfers vom Antimon, Molybdän, Wolfram, Zink und Aluminium[5] benutzt.

Da die Hydroxyde einer Anzahl Metalle bereits in saurem Medium ausfallen, müssen die Lösungen solcher Metalle (z. B. Eisen III) bei entsprechend hoher Wasserstoff-Ionenkonzentration über den Kationenaustauscher gegeben werden. Infolge der Konkurrenz der Wasserstoff-Ionen mit den Metallkationen wird hierbei die Bindung der letzteren an den Austauscher erschwert.

Bei der hier beschriebenen Eisen-Galliumtrennung kommt dagegen ein Anionenaustauscher zur Anwendung. Beide Metalle werden in Form der beständigen anionischen Oxalatkomplexe an den stark basischen Anionenaustauscher Permutit ES in der Nitratform gebunden. Anschließend wird das Gallium mit Natronlauge vom Austauscher heruntergelöst. Die Entfernung des ausgefallenen Eisenhydroxyds geschieht mit Salpetersäure, wobei der Austauscher wieder in die ursprüngliche Nitratform übergeht. Sämtliche Operationen lassen sich ohne Schwierigkeiten durchführen.

Die erhaltenen, guten Trennergebnisse (Tab. 1) zeigen, daß keine meßbaren Mengen Gallium von dem Eisenhydroxyd eingeschlossen werden und diese Methode daher Vorteile gegenüber den alten derartigen Eisen-Galliumtrennungen besitzt. Die räumliche Trennung der an das Harz gebundenen Ionen verhindert die Ausbildung größerer Aggregate des Niederschlages, die einen Einschluß des Galliums bewirken.

Tabelle 1.

Gegeben mg Ga	Gefunden mg Ga	Gegeben mg Fe	Gefunden mg Fe
29,6	29,4	65,9	66,1
29,6	29,5	68,9	68,6
29,6	29,4	68,9	68,9

Die Trennungen wurden mit einer einfachen Trennsäule[1] mit einem Durchmesser von 1,6 cm durchgeführt. Sie enthielt 30 ml Permutit ES in der Nitratform.

Die schwach salzsaure Analysenlösung wird mit Wasser auf 150 ml Gesamtlösung aufgefüllt und hierin 1 g Oxalsäure gelöst. Beim Abpuffern dieser Lösung

mit Ammoniumacetat auf p_H 4,0 nimmt die Lösung die grüne Farbe des sich bildenden Eisenoxalatkomplexes an. Nach Vorwaschen der Austauschersäule mit einer 0,001 n Oxalsäurelösung (p_H etwa 4,0) wird die Analysenlösung mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 4—5 ml/min über die Säule gegeben. Nachgewaschen wird mit 50 ml derselben Oxalsäurelösung. Das hierbei erhaltene Filtrat ist völlig frei von Eisen und Gallium und kann daher verworfen werden.

Die Elution des Galliums wird mit 300 ml n Natronlauge bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 2 ml/min durchgeführt. Hierbei färbt sich das Harz im obersten Teil der Säule durch das ausfallende Eisenhydroxyd dunkelbraun. In dem erhaltenen Eluat kann das Gallium nach der Vorschrift von Geilmann und Wrigge[3] gewichtsanalytisch als gelbes Oxychinolat bestimmt werden.

Vor der Elution des Eisens von der Säule wird zur Entfernung des größten Natronlaugeüberschusses mit 50 ml Wasser behandelt. Anschließend wird das Eisen mit 300 ml 2 n Salpetersäure bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 2 ml/min von der Austauschersäule eluiert und gravimetrisch als Oxyd bestimmt.

Nach abschließendem Neutralwaschen ist die Säule wieder betriebsfertig.

Literatur.

[1] D'Ans, J., E. Blasius, H. Guzatis u. U. Wachtel: Chemiker-Ztg. **76**, 811 (1952); vgl. diese Z. **140**, 52 (1953). — [2] Fresenius-Jander: Handb. analyt. Chem., 3. Teil, Bd. III, S. 565 (1942). — [3] Geilmann, W., u. F. W. Wrigge: Z. anorg. allg. Chem. **209**, 135 (1932); **212**, 32 (1933); vgl. diese Z. **98**, 431 (1934). — [4] Lecoq de Boisbaudran: C. R. Acad. France **94**, 1440 (1882). — Swift, E. H.: J. Amer. chem. Soc. **46**, 2378 (1924); vgl. diese Z. **66**, 466 (1925). — Ato, S.: Sci. Pap. **14**, 36 (1930); **24**, 279 (1934); vgl. diese Z. **93**, 110 (1933); **109**, 39 (1937). — [5] Lurje, Ju. Ju., u. N. A. Filippowa: Zavodskaja Laborat. **13**, 539 (1947). — [6] Papish, J., and L. E. Hoag: J. Amer. chem. Soc. **50**, 2118 (1928); vgl. diese Z. **78**, 144 (1929). — [7] Usatenko, Ju. I., u. O. Datsenko: Zavodskaja Laborat. **15**, 779 (1949). — Shemyakin, F. M., P. P. Kharlomov u. E. S. Mitselovskij: Zavodskaja Laborat. **16**, 1124 (1950).

Dr.-Ing. E. Blasius, Berlin-Charlottenburg 2, Hardenbergstr. 34 (Chemiegebäude).

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.

Notiz zur anodischen Abscheidung des Bleis als Bleidioxyd (Störungen durch Zn und Fe).

Von

Fritz Umland und Kurt Kirchner.

(Eingegangen am 8. Juni 1954.)

Eine zur Bestimmung des Bleis häufig benutzte Methode ist die elektrolytische Abscheidung als PbO_2 aus salpetersaurer Lösung. Dieses Verfahren verläuft jedoch durchaus nicht frei von Störungen[4]: Depolarisierend wirkende Stoffe und solche, welche die Hydrolyse beeinträchtigen[1,2], verzögern oder verhindern die Fällung. Elemente, die wie Blei höhere Oxyde bilden (Mn, Bi, Ag, Sn), können zu einem erheblichen Teil mit in den Niederschlag gehen. In einigen Fällen widersprechen sich die

Literaturangaben. G. Vortmann[16] findet z. B. bei Anwesenheit von *Fe* und *Zn* Übergewichte, die von anderen Autoren[5, 6, 13, 14] nicht beobachtet wurden.

Zur Beseitigung der störenden — bei der Elektrolyse entstehenden — salpetrigen Säure schlägt H. Biltz[2] einen Zusatz von Harnstoff vor und kann so auf elegante Weise die Blei- und Kupferbestimmung in einem Arbeitsgang durchführen. Bei der von H. Biltz[2] und H. u. W. Biltz[3] angegebenen Arbeitsweise (Salpetersäurekonzentration ~11 bzw. ~18 Gewichtsprozente, Zusatz von 1 g Harnstoff nach $1\frac{1}{2}$ Std. Analyse auch bei Gegenwart von Zn und Fe) beobachtet man jedoch gelegentlich Störungen. Wir überprüften deshalb die genauen Abscheidungsbedingungen des Bleis als Bleidioxyd im Hinblick auf die günstigste Säurekonzentration, die erforderliche Menge Harnstoff, sowie den Einfluß größerer Mengen Zink und Eisen.

Versuchsanordnung. Wir hielten uns eng an die bei H. u. W. Biltz angegebenen Arbeitsbedingungen. Als Kathode diente eine zylindrische Drahtnetzelektrode aus Platin von etwa 3,5 cm Durchmesser, als Anode ein zylinderförmig gerolltes Platinblech von 2 cm Durchmesser, beide 5 cm hoch; sie tauchten etwa zur Hälfte in die Lösung ein. Die Klemmenspannung wurde auf 2,5 Volt einreguliert, dabei floß bei niedrigen HNO_3-Konzentrationen ein Strom von 1,2—2, bei mittleren von 2 –3,5 und bei hohen Konzentrationen von 4—6 Ampère. Die Menge des Elektrolyten betrug zu Beginn der Elektrolyse bei reinen Bleisalzlösungen 70 ml, bei Gegenwart von Zn^{2+} oder Fe^{3+} 100—120 ml. Die Temperatur wurde während der Dauer der Elektrolyse ($1\frac{1}{2}$ Std) auf 70—80° C gehalten und mittels eines in die Lösung gehängten Thermometers kontrolliert. Nach beendeter Elektrolyse wurde die Anode bei eingeschaltetem Strom mit destilliertem Wasser abgespült, $\frac{1}{2}$ Std bei 160 bis 170° C getrocknet und gewogen. Andere Verfahren, z. B. die Überführung des PbO_2 in PbO bei höherer Temperatur[6, 9, 10, 14] ergaben stärker streuende Werte.

Bei jedem Versuch wurden ~50 mg Pb als PbO_2 abgeschieden. Einer eingestellten Bleinitratlösung wurden vor der Elektrolyse gewünschte Mengen HNO_3 (D 1,4) und Eisen- oder Zinknitratlösungen bekannten Gehaltes zugegeben. Harnstoff wurde in Mengen von jeweils 1 g in 10 ml bzw. 5 ml Wasser während der Elektrolyse zugefügt, wenn sich die Bildung störender salpetriger Säure durch das Absinken der Klemmenspannung um 0,1—0,2 Volt bemerkbar machte.

Abhängigkeit der PbO_2-Abscheidung von der Salpetersäurekonzentration und der zugesetzten Menge Harnstoff.

Wie Tab. 1 zeigt, darf die HNO_3-Konzentration bei der Bleiabscheidung in weiten Grenzen schwanken, ohne die Analysenergebnisse wesentlich zu beeinflussen. Aus etwa 19%iger Salpetersäure [das sind 20 ml HNO_3 (D 1,4) auf 70 ml Elektrolyt] ist eine vollständige Bleiabscheidung noch durchaus möglich, wenn man zur Vernichtung der schnell und reichlich gebildeten salpetrigen Säure während der Elektrolyse mehrfach Harnstoff zusetzt und zum Schluß sicherheitshalber auf das Doppelte verdünnt. Bei nicht rechtzeitigem Harnstoffzusatz beobachteten wir eine Wiederauflösung des PbO_2-Niederschlages und ein Absinken der Klemmenspannung bis auf 1,7 Volt. Bei 2,4% Salpetersäuregehalt

wird aus reinen Bleilösungen das Pb anodisch nicht mehr vollständig abgeschieden. Ein Teil geht an die Kathode. Die zur Abscheidung günstigste Konzentration liegt demnach zwischen 5 und 9 Gewichtsprozenten HNO_3. In den folgenden Versuchen bevorzugten wir eine an

Tabelle 1. *Abhängigkeit der PbO_2-Abscheidung von der HNO_3-Konzentration.* Menge des Elektrolyten zu Anfang 70 ml; Temperatur 70—80° C; Klemmenspannung 2,5 V.

Vers.-Nr.	Gew.-% HNO_3	Harnstoff zugesetzt (je 1 g/10 ml)	PbO_2 gegeben mg	PbO_2 gefunden mg	Differenz mg
2	19,4	4*	59,6	59,6	± 0
1	9,6	3	59,6	59,7	+ 0,1
3	9,6	2*	59,6	59,8	+ 0,2
4	9,6	2	60,5	60,6	+ 0,1
25	7,8	2	60,5	$60{,}5_5$	$+ 0{,}0_5$
26	7,8	3	60,5	60,5	± 0
5	4,8	1 g nach 5 min	59,6	59,6	± 0
6	4,8	1 g zu Anfang	59,6	59,6	± 0
7	4,8	1 g nach 60 min	60,5	60,4	— 0,1
29	2,4	1 g zu Anfang	60,5	58,8	— 0,8**

* Beim letzten Harnstoffzusatz zusätzlich 100 ml Wasser hinzugefügt.
** 0,4 mg Pb waren an der Kathode abgeschieden worden.

Salpetersäure etwa 8%ige Lösung. Für die Praxis dürfte — trotz der etwas geringeren Leitfähigkeit der Lösung — die Elektrolyse aus etwa 5%iger Salpetersäure aus folgenden Gründen zweckmäßig sein: Die Bildung von salpetriger Säure und damit der Harnstoffbedarf sind gering. Wenn man zu Beginn etwa 1 g Harnstoff zusetzt, kann man die Elektrolyse unbeobachtet laufen lassen. Die Abscheidung von etwa 50 mg Pb ist nach $1\frac{1}{2}$ Std sicher vollständig. Gleichzeitig wird unter diesen Bedingungen eine quantitative Abscheidung von etwa vorhandenem Kupfer an der Kathode erzielt, ohne daß — wie H. Biltz[2, 3] vorschlägt — nach vollständiger Abscheidung des Bleies der Elektrolyt verdünnt und die Elektrolyse zur Abscheidung des Cu fortgesetzt werden muß.

Die von vielen Autoren[1, 12] beschriebene Erscheinung, daß PbO_2-Abscheidungen aus reinen Bleisalzlösungen ein Übergewicht aufweisen, konnte auch hier beobachtet werden. In zwei Fällen wurde nach der etwas abgewandelten Methode von Trofimow[15] (vgl. auch weiter unten) im Niederschlag der Nitratgehalt mit Diphenylamin colorimetrisch bestimmt: Er betrug bei Vers.-Nr. 25 0,05, bei Vers.-Nr. 26 0,08 mg N_2O_5, lag also in jedem Fall unter 0,2%. Zusätzlich dürfte nach älteren Angaben ein geringer Restwassergehalt für das Übergewicht verantwortlich sein. Die Abweichungen liegen jedoch innerhalb einer tragbaren Fehlergrenze, so daß die Einführung eines empirischen Faktors[7] bei Abscheidungen von etwa 50 mg Pb nicht erforderlich erscheint.

Der Einfluß von Zn^{2+}- und Fe^{3+}-Ionen auf die PbO_2-Abscheidung.

Wie aus Tab. 2a zu ersehen ist, stören 750 mg Zn in der Lösung die Abscheidung von 50 mg Pb noch nicht merklich. Der Nitratgehalt (0,05 mg N_2O_5 bei Vers.-Nr. 31) und das Gesamtübergewicht des Niederschlages liegen in der gleichen Größenordnung wie bei der Elektrolyse aus reiner Bleilösung. Zn geht in merklicher Menge nicht mit in den Niederschlag.

Die Zinkmenge wurde geschätzt nach dem Grenzflächenanreicherungsverfahren mit $CoCl_2$ und $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ in salpetersaurer Lösung und Äther[8].

Die Gegenwart von Eisen (Tab. 2b) führt dagegen zu erheblichen Pluswerten der Auswaage, wenn mehr als 25 mg Fe in der Lösung vorhanden sind. Bei kleineren Eisengehalten liegt die Abweichung vom Sollwert innerhalb der tragbaren Analysenfehlergrenze.

Tabelle 2. *Der Einfluß von Zn^{2+} und Fe^{3+} auf die PbO_2-Abscheidung.*
Menge des Elektrolyten 100—120 ml; Temperatur 70—80° C; Klemmenspannung 2,5 V.

Vers.-Nr.	Gew.-% HNO_3	Harnstoff zugesetzt (je 1 g/5 ml)	Zn bzw. Fe mg	PbO_2 gegeben mg	PbO_2 gefunden mg	Differenz mg	Im Niederschlag: ZnO bzw. Fe_2O_3 mg	Im Niederschlag: N_2O_5 mg	Im Niederschlag: restliches Übergewicht
				a) Zugabe von Zink					
30	7,9	2	750	60,5	60,8	+ 0,3	n. b.	n. b.	—
31	7,9	2	750	60,5	60,5	± 0	„	0,05	—
32	7,9	2	750	49,2	49,2	± 0	~ 0,03	n. b.	—
33	7,9	2	750	49,2	49,3	+ 0,1	< 0,03	„	—
				b) Zugabe von Eisen					
17	14,0	2	250	60,5	61,5	+ 1,0	0,55	n. b.	0,2
9	8,4	3	250	59,6	60,9	+ 1,3	n. b.	„	0,4
10	8,4	3	250	59,6	60,9	+ 1,3	„	„	0,4
18	7,9	3	250	60,5	$61,7_5$	$+ 1,2_5$	0,62	„	0,3
19	7,9	3	250	60,5	62,0	+ 1,5	0,62	„	0,6
20	7,9	3	250	60,5	62,1	+ 1,6	0,62	„	0,7
21	7,9	3	250	60,5	62,1	+ 1,6	0,59	„	0,7
22	7,9	3	250	60,5	62,3	+ 1,8	n. b.	„	0,9
23	7,9	3	250	59,6	61,3	+ 1,7	„	$0,3_5$	0,8
24	7,9	3	250	60,5	62,2	+ 1,7	„	$0,3_5$	0,8
27	7,9	3	250	60,5	62,1	+ 1,6	„	$0,2_0$	0,7
28	7,9	3	250	60,5	61,2	+ 0,7	„	$0,3_0$	— 0,2
8	7,7	n. b.	250	59,6	61,3	+ 1,7	„	n. b.	+ 0,8
11	7,7	n. b.	175	59,6	60,7	+ 1,1	„	„	—
12	7,7	n. b.	174	59,6	60,5	+ 0,9	„	„	—
13	8,7	2	125	59,6	60,4	+ 0,8	„	„	—
14	8,7	2	50	59,6	60,1	+ 0,5	„	„	—
15	7,3	2	25	60,5	60,5	± 0	„	„	—
16	7,3	2	25	60,5	60,7	+ 0,2	„	„	—

Zur Ermittlung des Eisengehaltes wurde der PbO_2-Niederschlag in einem Gemisch von konzentrierter, doppelt destillierter, eisenfreier Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd gelöst, die Lösung bis zum feuchten Salzrückstand eingedampft, und das Eisen nach R. Bauer u. J. Eisen[1] mit Sulfosalicylsäure colorimetrisch bestimmt.

Zur Nitratbestimmung wurde der PbO_2-Niederschlag mit 3 g KOH in 1 ml H_2O gelöst, die Lösung unter Kühlung mit nitratfreier Schwefelsäure angesäuert, das ausgefallene $PbSO_4$ durch eine Glasfritte abgesaugt und das N_2O_5 nach Trofimow[15] mit Diphenylamin in 73%iger Schwefelsäure colorimetrisch bestimmt. Die Vergleichslösungen enthielten die gleichen Salzmengen, Temperatur und Wartezeit wurden genau gleich gehalten. Die Genauigkeit dieser Methode war für unsere Zwecke ausreichend.

Aus Tab. 2b ergibt sich, daß der Fe_2O_3-Gehalt im Niederschlag (bei gleicher Eisenkonzentration in der Lösung) bemerkenswert konstant ist, obwohl die Differenz Auswaage—Einwaage von + 0,7 bis + 1,8 mg schwankt. Der N_2O_5-Gehalt ist erheblich höher als bei Abwesenheit von Eisen. Eine direkte Wasserbestimmung im PbO_2-Niederschlag wurde nicht vorgenommen. Man kann aber annehmen, daß das nach Abzug des Fe_2O_3- und N_2O_5-Wertes (im Mittel etwa 0,6 mg Fe_2O_3 und 0,3 mg N_2O_5 bei 250 mg Fe in der Ausgangslösung) sich ergebende restliche Übergewicht ausschließlich auf Wasser zurückzuführen ist. Auf die Anwesenheit von Harnstoff im Niederschlag wurden keine Hinweise gefunden. Der so berechnete Wassergehalt im Niederschlag ist bei Gegenwart von Eisen im Elektrolyten ebenfalls höher als bei Abscheidung des PbO_2 aus reiner Bleisalzlösung und schwankt — im Gegensatz zum Eisen- und Nitratwert — in recht weiten Grenzen bei völlig gleichartig vorbehandelten Fällungen. Größere Mengen Eisen müssen also vor der Elektrolyse abgetrennt werden.

Nach einer Theorie von A. Schleicher[12] erfolgt an der Anode zunächst eine Oxydation von $Pb(NO_3)_2$ zu $Pb(NO_3)_4$, das dann über basische Nitrate stufenweise zu $Pb(OH)_4$ hydrolisiert. Nach M. L. Nichols[11] wird primär ein negativ geladenes Blei(IV)-oxyd oder -hydroxyd gebildet und dann anaphoretisch gefällt. Nach beiden Auffassungen ist es verständlich, daß auch andere leicht hydrolysierende Stoffe wie $Fe(NO_3)_3$ als Hydroxyde oder basische Nitrate mit in den Niederschlag gehen. Bei Anwesenheit von Zinksalzen sind solche Störungen — in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen — nicht zu erwarten.

Zusammenfassung.

Die für die anodische Abscheidung des Bleies als Bleidioxyd günstigste Salpetersäurekonzentration liegt zwischen 5 und 9 Gewichtsprozenten. Die Menge Harnstoff, die zur Zerstörung der während der Elektrolyse gebildeten salpetrigen Säure erforderlich ist, beträgt etwa 1 g bei der niedrigeren, 2 g bei der höheren HNO_3-Konzentration. Bei Gegenwart von 750 mg Zn (15fache Menge) treten keine Störungen bei Abscheidung

von 50 mg Pb auf. Bei Anwesenheit von mehr als 25 mg Fe (½ der Pb-Menge) gehen dagegen erhebliche Mengen Fe mit in den Niederschlag. Gleichzeitig steigen auch die im Niederschlag vorhandenen Nitrat- und Wassermengen. Größere Mengen Eisen müssen also unbedingt vor der Elektrolyse abgetrennt werden.

Literatur.

[1] Bauer, R., u. J. Eisen: Angew. Chem. **52**, 459 (1939). — [2] Biltz, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 913 (1925); vgl. diese Z. **67**, 100 (1925/26). — [3] Biltz, H., u. W. Biltz: Ausführung quant. Analysen, 6. Aufl. S. 265, 325, bearb. v. W. Fischer, Stuttgart 1953. — [4] Böttger, W.: Physikal. Methoden der analyt. Chemie, II. Tl., 2. Aufl., S. 493. Leipzig 1949. — [5] Bull, I. C.: Diese Z. **41**, 653 (1902). — [6] Day, Th. G., Ph. H. Delano u. W. T. Schrenk: Ref. vgl. diese Z. **121**, 432 (1941). — [7] Hertelendi, L.: Diese Z. **122**, 30 (1941). (Ausführliche Faktorentabelle für verschiedene Bedingungen.) Dort auch Literaturzusammenstellung älterer Arbeiten. — [8] Krumholz, P., u. J. Vasquez Sanchez: Ref. vgl. diese Z. **102**, 280 (1935). — [9] Lindsey, A. J.: Analyst (London) **60**, 598 (1935); vgl. diese Z. **106**, 203 (1936). — [10] May, W. C.: Diese Z. **14**, 347 (1875). — [11] Nichols, M. L.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **3**, 384 (1931); vgl. diese Z. **91**, 202 (1933). — [12] Schleicher, A.: Elektroanalyt. Schnellmethoden, 3. Aufl., Sammlung Böttger Bd. IV/V, S. 90, (1947.) — [13] Schrenk, W. T., and Ph. H. Delano: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **3**, 27 (1931); vgl. diese Z. **87**, 217 (1932). — [14] Töpelmann, H.: J. prakt. Chem. **121**, 289 (1929); vgl. diese Z. **80**, 451 (1930). — [15] Trofimow, N. W.: Ref. vgl. diese Z. **113**, 146 (1938). — [16] Vortmann, G.: Liebigs Ann. Chem. **351**, 283 (1907); vgl. diese Z. **49**, 141 (1910).

Dr. F. Umland,
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.

Aus der Versuchsanstalt der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung Laucherthal/Hohenzollern.

Zur Extraktion und photometrischen Bestimmung des Antimons mit Rhodamin B.

Von

Walter Nielsch* und **Gerhard Böltz.**

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 8. Juni 1954.)

Einleitung.

Es ist bekannt, daß der Farbstoff Rhodamin B mit 5wertigem Antimon in Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure zu einer violetten Verbindung zusammentritt. Die bisher in der Literatur angegebenen Bestimmungsvorschriften[1–4] sind aber nicht exakt genug, um auf photometrischem Wege Analysen durchführen zu können, die nicht mit wesentlichen

* Jetzt in Fa. Riedel-De Haën, Aktiengesellschaft, Seelze/Hannover.

chemischen Verfahrensfehlern behaftet sind. Wir haben daher die Grundlagen dieser Bestimmungsform näher untersucht und wollen nachstehend die wichtigsten Ergebnisse in zusammengefaßter Form berichten.

Rhodamin B kann mit 5wertigem Antimon nur in Anwesenheit von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure oder in konz. Alkalirhodanidlösung zusammentreten. In diesen Lösungen liegt Antimon als Anion vor. Nach KUZNECOV[3] hat z. B. die Chlorverbindung die Zusammensetzung [Rhodamin B] [$SbCl_6$]. Bei Zugabe von Antimon(V)-salzen zu einer Rhodamin B-Lösung in Chlorwasserstoffsäure tritt ein deutlicher Farbumschlag von rot nach violettblau ein. Dem Auge erscheint die Lösung homogen. Filtriert man jedoch über ein Filter, so kann man unter dem Mikroskop deutlich feststellen, daß unlösliche Teilchen vorhanden sind, offenbar Teilchen der oben angegebenen Verbindung. Aus diesem Grunde haben wir nicht versucht, die Bestimmung in der wäßrigen Phase durchzuführen, da selbst bei Anwendung von Stabilisatoren die Suspension der Antimon-Rhodamin B-Verbindung kaum eine wirklich exakt photometrierbare Lösung ergeben hätte.

Bessere Aussichten bot die Ausschüttelung des Antimon-Farbstoffkomplexes durch ein mit Wasser nicht mischbares organisches Lösungs-

Tabelle 1. *Verhalten von Rhodamin B und des Antimon-Rhodamin B-Komplexes in wäßriger salzsaurer Lösung gegen verschiedene Extraktionsmittel.*

Angewendetes Ausschüttelmittel	Extrahierbar Rhodamin B	Extrahierbar Antimon-Rhodamin B-Komplex
Petroläther	—	—
Chloroform	—	—
Tetrachlorkohlenstoff	—	—
Amylalkohol	+	+
n-Isopropylalkohol	+	+
Tert.-Isopropylalkohol	+	+
Methylformiat		
Äthylacetat	+	+
Butylacetat		
Isopropyläther		
Benzol		
Toluol	—	+
Xylol	—	+
Monochlorbenzol	+	+
Monobrombenzol	+	+
Äthylbenzoat	+	+
Äthylphthalat	+	+

mittel, wobei das Bestreben darauf gerichtet war, den überschüssigen Farbstoff in der wäßrigen Phase zurückzulassen. Das Ergebnis der Ausschüttelungsversuche ist in Tab. 1 zusammengefaßt.

Man erkennt, daß für den gedachten Zweck nur Benzol, Toluol, Xylol und Isopropyläther brauchbar sind. Äthyläther, der sich ähnlich wie der Isopropyläther verhalten dürfte, wurde nicht in Betracht gezogen, weil sein Dampfdruck zu groß ist. Toluol und Xylol benutzten wir auf Grund einiger Vorversuche nicht weiter als Extraktionsmittel, da die Extinktionswerte des extrahierten Rhodamin B-Antimonkomplexes relativ niedrig liegen. Die weiteren Versuche wurden mit Benzol und Isopropyläther durchgeführt. Von diesen beiden Lösungsmitteln gab aber Benzol weniger günstige Resultate, so daß die zugehörigen Versuche nur kurz im Anschluß an die Isopropylätherversuche behandelt werden sollen.

Versuchsausführung und Hilfsmittel.

Reagenzien. Alle bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen benutzten Reagenzien waren, soweit eine Abweichung nicht angegeben ist, Präparate pro analysi der Fa. Merck, Darmstadt, bzw. Riedel-de Haën, Seelze.

Die Lösungsmittel haben in der reinst käuflichen Qualität Verwendung gefunden.

Apparatur. Die optischen Messungen zur Ermittlung der Durchlässigkeitskurven wurden mit einem Spektralphotometer Type M 4 der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen, ausgeführt. Zu den weiteren Messungen diente das Filterphotometer ELKO II der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen, mit der normalen Ausrüstung mit Glühlampe und Filter S 55 E. Die Ablesungen an der Durchlässigkeitsskala geschahen sehr sorgfältig unter Ausnutzung der vollen möglichen Meßgenauigkeit des ELKO II. Um Verdampfungsverluste vor und während der Messung auszuschließen, fanden dicht schließende Küvetten Verwendung. Die Arbeitstemperatur blieb immer nahe bei 20° C, doch fand kein Thermostat Verwendung. Alle optischen Messungen, sowohl im Spektralphotometer als auch im Filterphotometer ELKO II wurden gegen entsprechende Blindlösungen im Kompensationsverfahren durchgeführt.

Antimonlösungen. Stammlösung. 500,0 mg Antimon wurden in 25 ml konz. Salzsäure und 2 ml Brom unter Erwärmen gelöst. Das Brom wurde vorsichtig verkocht und die Lösung mit 6 n Salzsäure auf ein Volumen von 500 ml gebracht. Diese Lösung enthält 1 mg Antimon je ml. — *1. Verdünnung* (0,1 mg Sb je ml). Von der Stammlösung wurden genau 25,00 ml mit einer Titrierbürette in einem 250 ml-Kolben gegeben und mit 6 n Salzsäure aufgefüllt. *2. Verdünnung* (20 μg Sb je ml). Von der ersten Verdünnung wurden 20,00 ml mit 6 n Salzsäure auf ein Volumen von 100 ml gebracht.

Arbeitstechnik. Es wurden jeweils die angegebene Mengen der betreffenden Antimonlösung aus einer Titrierbürette in einen zylindrischen Schütteltrichter gegeben, danach wurde die wäßrige Lösung mit einer Pipette zugesetzt, nach kurzem Schütteln wurde aus einer Titrierbürette das organische Ausschüttelmittel dazugegeben. Der Schütteltrichter wurde verschlossen und während der angegebenen Zeit mit der Hand intensiv geschüttelt. Zwecks guter Trennung der beiden Phasen wurde etwa 30 sec gewartet und bei den Versuchen mit Benzol nach Ablassen der wäßrigen Phase mit Hilfe einer Pipette die organische Lösung aus dem Schütteltrichter entnommen. Bei den Versuchen mit Isopropyläther wurde nach Ablassen der wäßrigen Phase ein Anteil des Isopropyläthers durch plötzliches Ablassen und etwas Kanten des Schütteltrichters von etwa hängengebliebenen Wassertropfen befreit. Mit hartem Filterpapier wurde das Auslaufende des Ablaßstutzens sorgfältig abgetupft und dann der letzte Teil des organischen Lösungsmittels aus dem Trichter direkt in die Meßküvetten abgelassen.

Extraktion des Antimon-Rhodamin B-Komplexes mit Isopropyläther.

Wie bereits angegeben, geht der Antimon-Rhodamin B-Komplex leicht in Isopropyläther über, der überschüssige Farbstoff bleibt in der wäßrigen Phase zurück. Isopropyläther und Wasser entmischen sich schnell und vollständig, so daß eine besondere Trocknung des Ausschüttelmittels nicht erforderlich ist.

Durchlässigkeitskurve der Lösung des Antimon-Rhodamin B-Komplexes mit Isopropyläther.

Zur Aufnahme der Durchlässigkeitskurve diente eine Antimon-Rhodamin B-Isopropyläther-lösung, deren Konzentration so gewählt war, daß die Extinktion in der 1,000 cm-Küvette im ELKO II mit Filter S 55 E etwa 0,6 betrug. Die erhaltene Kurve ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Lösung des Antimon-Farbstoffkomplexes besitzt also ein recht scharfes Absorptionsmaximum bei etwa 555 mμ.

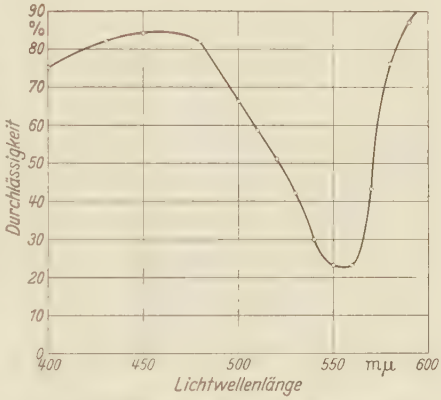


Abb. 1. Durchlässigkeitskurve des Antimon-Rhodamin B-Komplexes in Isopropyläther.

Abhängigkeit der Extinktion von der Rhodamin B-Konzentration in der wäßrigen Phase (Vgl. Tab. 2).

Wie schon angegeben wurde, ist der Antimon-Rhodamin B-Komplex in Wasser schwer löslich. Die ausgefällte Menge des Antimon-Komplexes muß daher abhängig sein von der Konzentration des überschüssigen Rhodamin B-Farbstoffs in der Lösung. Dieser Einfluß des überschüssigen Farbstoffes auf die Löslichkeit des Komplexes muß sich auch auf die Extraktion auswirken.

Versuchsausführung. 20 ml der Antimonstammlösung 2. Verdünnung wurden in einem Schütteltrichter mit 2 ml Rhodaminlösung wechselnder Farbstoffkonzentration versetzt, dann jeweils mit 25,00 ml Isopropyläther 1 min lang ausge-

Tabelle 2. *Abhängigkeit der Extinktion des Antimon-Rhodamin B-Isopropyläther-extraktes von der Rhodamin B-Konzentration in der wäßrigen Phase.*

μg Antimon	mg Rhodamin B	Durchlässigkeit in %	Extinktionsmodul
400	4	33,19	0,4790
	10	31,90	0,4962
	20	29,78	0,5261
	30	27,92	0,5541
	40	26,38	0,5787
	50	24,71	0,6971

schüttelt. Die Ätherphase wurde hierauf unter den schon beschriebenen Meßbedingungen im ELKO II gemessen. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Tab. 2 (S. 267) wiedergegeben.

Wie man sieht, ist die Extinktion des Antimon-Rhodamin B-Komplexes in der Isopropylätherlösung linear abhängig von der Farbstoffkonzentration in der wäßrigen Lösung, wenn die Antimonmengen konstant gehalten werden. Will man unter den bisher gewählten Bestimmungsbedingungen die Extinktionswerte der Bestimmungslösung reproduzierbar erhalten, so muß man die Farbstoffmengen gleichbleibend genau dosiert der wäßrigen Phase zufügen.

Abhängigkeit der Extinktion des Antimon-Rhodamin B-Extraktes von der Salzsäurekonzentration in der wäßrigen Phase.

Durch einige Vorversuche war ermittelt worden, daß die Extinktion der Meßlösung auch vom Säuregehalt in der wäßrigen Phase abhängig ist. Um die Größe dieser Abhängigkeit zu erfassen, wurden aus der Antimonstammlösung bzw. der 1. Verdünnung sorgfältig abgemessene Teilmengen entnommen und mit Salzsäuregemischen verschiedener Konzentration aufgefüllt, bzw. die gewünschte Konzentration durch Zugabe von Natronlauge eingestellt. Von diesen Lösungen wurden Anteile mit der gleichbleibenden Menge von 400 µg Antimon mit 2,00 ml 1,5%iger Rhodamin B-Lösung versetzt und 1 min mit 20,00 ml Isopropyläther ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde in der üblichen Weise mit dem ELKO II gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tab. 3 wiedergegeben.

Tabelle 3. *Abhängigkeit der Extinktion des Antimon-Rhodamin B-Isopropylätherextraktes von der Salzsäurekonzentration.*

µg Antimon	% Gehalt Salzsäure	Durchlässigkeit in %	Extinktionsmodul
400	1,6	23,70	0,6234
	5,4	24,88	0,6642
	10,5	26,48	0,5771
	15,2	27,29	0,5640
	17,2	27,50	0,5607
	20,0	27,54	0,5600
	23,8	27,65	0,5583
	25,2	27,90	0,5544
	30,1	30,40	0,5171
	34,0	33,45	0,4756

Will man unter den bisher gewählten Bestimmungsbedingungen die Extinktionswerte der Bestimmungslösung reproduzierbar erhalten, so muß die Säurekonzentration in der wäßrigen Phase ebenfalls gleichbleibend genau dosiert vorliegen.

Abhängigkeit der Extinktion des Rhodamin B-Isopropylätherextraktes von der Ausschüttelzeit.

400 µg Antimon in 6 n Salzsäure wurden in den Schütteltrichter gegeben (10 ml der 2. Verdünnung), mit 2 ml 1,5%iger Rhodamin B-Lösung versetzt und verschiedene Zeiten mit 25 ml Isopropyläther geschüttelt, anschließend wurde im ELKO II gemessen (Tab. 4).

Tabelle 4. *Abhängigkeit der Extinktion des Rhodamin B-Isopropylätherextraktes von der Ausschüttelzeit.*

µg Antimon	Schüttelzeit in Sekunden	Durchlässigkeit in %	Extinktionsmodul
400	180	27,54	0,5600
	120	27,56	0,5597
	60	27,55	0,5601
	30	27,54	0,5600
	20	27,90	0,5541
	15	32,20	0,4922

Aus den Ergebnissen der Tab. 4 kann man ersehen, daß eine Schüttelzeit von 30 sec für die vollständige Extraktion ausreichend ist. Die bei unseren Versuchen tatsächlich angewendete Ausschüttelzeit betrug 60 sec.

Abhängigkeit der Extinktion des Antimon-Rhodamin B-Isopropylätherextraktes von der Zeit und von der Temperatur.

Wie besondere Versuche ergeben haben, ist die Extinktion des Antimon-Rhodamin B-Isopropylätherextraktes sofort konstant und bleibt dies auch wochenlang, wenn die Aufbewahrung so vorgenommen wird, daß das Lösungsmittel nicht verdampfen kann.

Nach weiteren Versuchen besteht keine Temperaturabhängigkeit der Extinktion des Antimon-Rhodamin B-Isopropylätherextraktes in dem Temperaturbereich zwischen 18—30 C, so daß man auf besondere Temperaturkonstanz der Meßlösungen nicht zu achten braucht.

Aufstellung der Eichkurve und Überprüfung der Gültigkeitsgrenzen des Lambert-Beer*schen Gesetzes.*

Von den jeweiligen Eich-Stammlösungen wurden 10 ml in einem Schütteltrichter mit 2 ml 1,5%iger Rhodamin B-Lösung versetzt und mit 25 ml Isopropyläther 1 min geschüttelt (Tab. 5).

Tabelle 5. *Versuchsdaten zur Aufstellung der Eichkurve zur Bestimmung des Antimons mit Rhodamin B.*

Meßbedingung: ELKO II, Glühlampe, Filter S 55 E, 1,000 Küvette.

µg Antimon in Schütteltrichter gegeben	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktionsmodul	Extinktionsmodul je µg Sb in 25 ml Lösung	Extinktionsmodul je µg Sb in 1 ml Lösung
100	72,41	0,1402	0,001402	0,00005608
200	52,43	0,2804	0,001402	0,00005608
300	37,94	0,4209	0,001403	0,00005612
400	27,54	0,5601	0,001400	0,00005600
500	19,92	0,7007	0,001401	0,00005604

Man erkennt, daß eine lineare Beziehung zwischen Antimonkonzentration und Extinktion der Komplexlösung besteht.

Die Extraktion des Antimon-Rhodamin B-Komplexes mit Benzol.

Aus den Vorversuchen war sichergestellt, daß der Antimon-Rhodamin B-Komplex aus der wäßrigen salzsauren Phase durch einmalige Extraktion mit Benzol abgetrennt werden kann. Die Benzolphase ist durch Spuren der waßrigen Phase in Form einer Emulsion verunreinigt und daher für eine optische Messung zunächst unbrauchbar. Die Zugabe von Trockenmitteln (entwässertes Natriumsulfat, Silicagel, Calciumchlorid) erwiesen sich als unbrauchbar, da sich der extrahierte Farbstoff auf diesen Trockenmitteln als feste Phase niederschlägt. Eine Filtration der Benzolphase über Filterpapier führte ebenfalls nicht zum Ziel, da ein Teil des Farbstoffkomplexes hartnäckig im Filterpapier zurückgehalten wird. Es gelingt aber leicht, durch Zugabe verschiedener Alkohole zu der trüben Benzolphase völlig klare Lösungen zu erhalten, die in reproduzierbarer Weise einer photometrischen Messung zugeführt werden können. Allerdings sind bei diesem Benzol-Alkoholverfahren die chemischen Verfahrensfehler größer als beim Isopropyläther verfahren, so daß es nur in Ausnahmefällen zur Anwendung kommen dürfte. Es genügt deshalb, wenn im folgenden nur ein kurzer Auszug aus den durchgeführten Versuchen gegeben wird.

Die Durchlässigkeitskurven des Antimon-Rhodamin B-Komplexes in Benzol und in Benzol-Methylalkohol ähneln sehr der in Abb. 1 (S. 267) wiedergegebenen Durchlässigkeitskurve in Isopropyläther. Das Absorptionsmaximum liegt in der Benzol-Methylalkohollösung bei etwa 555 mμ, in der Benzollösung bei etwa 560 mμ. (Das Absorptionsmaximum von Rhodamin B in wäßriger Lösung liegt bei 550 mμ.)

Der Zusatz von Methylalkohol zu der Lösung des Antimon-Rhodamin B-Komplexes in Benzol bewirkt eine beträchtliche Steigerung der Extinktionswerte. Die Werte für den Extinktionsmodul je μg Sb lagen in dem Gemisch von 41 ml Benzol (B) und 1 ml Methylalkohol (M) bei 0,00318, in dem Gemisch von 10 ml B und 5 ml M bei 0,00467, in dem Gemisch von 4 ml B und 11 ml M bei 0,00642 (Meßbedingungen wie in Tab. 5, S. 269). Die Änderungen der Extinktion sind in der Nähe des Mischungsverhältnisses 10 ml B zu 5 ml M relativ am geringsten, so daß diese Mischung bei den weiteren Versuchen angewendet wurde.

Ebenso wie bei der Ausschüttelung mit Isopropyläther besteht auch hier bei gleichbleibender Antimonmenge lineare Abhängigkeit der Extinktion des Antimon-Rhodamin B-Komplexes von der Rhodamin B-Konzentration in der wäßrigen Phase. Bei Analysen muß man also der Antimonlösung genau gemessene Farbstoffmengen zufügen. Auch die Salzsäurekonzentration in der wäßrigen Phase muß genau dosiert werden; die Verhältnisse liegen auch in dieser Hinsicht ähnlich wie bei der Anwendung von Isopropyläther als Extraktionsmittel. In bezug auf die Ausschüttelzeit wurde festgestellt, daß eine Schüttelzeit von 45 sec ausreicht, um konstante Extinktionswerte zu erhalten. Wir haben stets 60 sec geschüttelt.

Die Farbintensität des Antimon-Rhodamin B-Komplexes in der Benzol-Methylalkoholmischung ist sofort konstant. Wenn keine Verdampfungsverluste eintreten, bleiben die Extinktionswerte wochenlang unverändert.

Abweichend von den Verhältnissen bei Isopropyläther hat die Temperatur hier einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf die Extinktion der Meßlösung.

Aufstellung einer Eichkurve und Überprüfung der Gültigkeitsgrenzen des Lambert-Beer*schen Gesetzes.*

Von der Antimonstammlösung 1. Verdünnung (0,1 mg Sb je ml) wurden steigende Mengen von 5 – 40 ml mit Titrierbüretten abgemessen, in 100 ml-Meßkolben gegeben und mit 6 n Salzsäure aufgefüllt. Je 10,00 ml dieser Lösungen wurden in einem Schütteltrichter mit 2 ml 1,5%iger Rhodamin B-Lösung versetzt

und mit 20 ml Benzol 1 min geschüttelt. Nach kurzem Absitzen wurden mit einer Pipette 10 ml der Benzolphase entnommen und mit 5 ml Methylalkohol versetzt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tab. 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6. *Versuchsdaten zur Aufstellung der Eichkurve von Antimon.* Meßbedingung (s. Tab. 2, Text, bzw. 5, S. 269), jedoch mit 1,000 oder 5,000 mm-Küvetten.

µg Antimon in Schütteltrichter gegeben	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktionsmodul	Extinktionsmodul je µg Sb in 15 ml Lösung	Extinktionsmodul je µg Sb in 1 ml Lösung
		1,00 cm-Küvette		
50	76,37	0,1170	0,002340	0,0001561
100	58,38	0,2338	0,002338	0,0001555
150	44,56	0,3510	0,002341	0,0001562
200	34,03	0,4681	0,002340	0,0001561
250	25,99	0,5852	0,002343	0,0001563
300	19,90	0,7012	0,002337	0,0001553
350	15,18	0,8187	0,002338	0,0001555
400	11,50	0,9393	0,002347	0,0001566
		5,000 cm-Küvette		
20	58,35	0,04680	0,002340	0,0001561
40	34,11	0,09343	0,002337	0,0001553
60	19,65	0,1404	0,002340	0,0001561

Wie man aus den vorstehenden Versuchsdaten ersehen kann, besteht eine lineare Beziehung zwischen Antimonkonzentration und Extinktion der Komplexlösung.

Reproduzierbarkeit der Meßwerte.

Um die Reproduzierbarkeit der Extraktion zu überprüfen, wurden jeweils 200 µg Antimon aus dem gleichen Kolben 10mal mit der gleichen Bürette in den Schütteltrichter gegeben und unter den schon mitgeteilten Bedingungen extrahiert und weiterverarbeitet. Wie man aus der letzten Spalte der Tab. 7 entnehmen kann, streuen die Analysenergebnisse beträchtlich.

Tabelle 7. *Reproduzierbarkeit der Extraktion.* Meßbedingung wie in Tab. 5.

Menge Sb in µg	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktionsmodul	Abweichung des Extinktionsmoduls vom Mittelwert
200	34,08	0,4675	+ 0,0015
	34,07	0,4676	+ 0,0016
	34,45	0,4629	— 0,0031
	34,00	0,4685	+ 0,0025
	34,70	0,4597	— 0,0063
	33,99	0,4687	+ 0,0027
	33,70	0,4698	+ 0,0038
	34,45	0,4629	— 0,0031
	34,30	0,4647	— 0,0013
	34,07	0,4676	+ 0,0016
		0,4660	

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß man bei der Antimonbestimmung mit Rhodamin B solche Lösungsmittel benutzen muß, die nicht den Farbstoff, sondern nur den Antimon-Rhodamin B-Komplex aufnehmen. Beim Ausschütteln mit Benzol ist der anfallende Extrakt auf Grund des Wassergehaltes durch Bildung von Trübungen nicht direkt photometrierbar, wohl aber nach Verdünnen mit Methylalkohol. Vorteilhafter wird Isopropyläther zum Ausschütteln benutzt, da die anfallende Lösung sofort im Photometer gemessen werden kann. Die Extinktion der ausgeschüttelten organischen Lösungen ist sowohl von der Farbstoff- als auch von der Säurekonzentration der wäßrigen Phase abhängig. Es muß also mit genau dosierten Reagenzienmengen gearbeitet werden. Die Extraktion kann mit Isopropyläther innerhalb 30 sec durchgeführt werden. Eine Temperaturabhängigkeit der Extinktion des Antimon-Rhodamin B-Isopropyläther-extraktes wurde zwischen 18—30° C nicht festgestellt. Das Extinktionsmaximum der Meßlösung liegt bei 550—560 mμ. Die Extinktion der Lösungen erfüllt das Beersche Gesetz. Mengen von 20—500 μg Antimon können genau und schnell bestimmt werden.

Literatur.

[1] Eegriwe, E.: Diese Z. **70**, 400 (1927). — [2] Fredrick, W. G.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 922 (1941). — [3] Kuznecov, V. I.: C. R. Acad. Sci. URSS. **52**, 231 (1946); Ch. Zbl. **1947** II, 1879. — [4] Webster, S. H., and L. T. Fairhall: J. ind. Hyg. Toxicol. **27**, 184 (1945).

Dr. Walter Nielsch, Seelze/Hann., Hannoversche Str. 33.

Aus der Versuchsanstalt der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung Laucherthal/Hohenzollern.

Zur Extraktion des Nickeldimethylglyoxims mit Chloroform.

Von

Walter Nielsch*.

(Eingegangen am 8. Juni 1954.)

Kürzlich wurde in dieser Zeitschrift[2] über die photometrische Bestimmung von Nickel nach Ausschüttelung als Nickeldimethylglyoxim berichtet. Man hielt es damals für notwendig, die zu untersuchende Lösung 3mal mit je 5,00 ml Chloroform während 1 min auszuschütteln. Neue, inzwischen ausgeführte Versuche zeigen aber, daß man die Ausschüttelung wesentlich vereinfachen und abkürzen kann. Die Versuche sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Man erkennt, daß bereits eine einmalige, wenige

* Jetzt in Fa. Riedel-De Haën Aktiengesellschaft, Seelze/Hann.

Sekunden dauernde Extraktion zum gewünschten Ziele führt, wenn man sich im übrigen an die früher gegebene Arbeitsvorschrift hält. Die Versuche in Tab. 1 wurden durchwegs doppelt ausgeführt.

Tabelle 1. *Ergebnis der Ausschüttelversuche zur Abkürzung der Schüttelzeit.* Meßbedingung: ELKO II mit Quecksilberbrenner, Filter S 38 E und UV-Kondensor, in 10 mm-Küvetten (s. * bei Tab. 2) gegen eine Chloroformblindlösung.

vorgegebene Nickelmenge in μg	Art der Anteile Chloroform in ml	Schüttelzeit	abgelesene Durchlässigkeit	aus der Durchlässigkeit errechnete Extinktion
100	3 × 5	3 × 1 min	40,11	0,2493
			40,11	0,2493
100	1 × 15	3 min	40,20	0,2488
			40,20	0,2488
100	1 × 15	2 min	40,17	0,2489
			40,17	0,2489
100	1 × 15	1 min	40,28	0,2483
			40,27	0,2489
100	1 × 15	30 sec	40,28	0,2483
			40,26	0,2484
100	1 × 15	15 sec	40,30	0,2481
			40,31	0,2481
100	1 × 15	5 sec	40,80	0,2451
			40,83	0,2455

In den Versuchen der Tab. 2 wurde mit verschiedenen Küvetten die gleiche Nickeldimethylglyoxim-Chloroformlösung gegen eine Dimethylglyoxim-Chloroformblindlösung gemessen, um zu prüfen, ob unter den angewandten Bedingungen geradlinige Eichkurven erhalten werden.

Tabelle 2. *Prüfung der Erfüllung des* Lambertschen *Gesetzes.* Meßbedingung: wie in Tab. 1, jedoch unter Verwendung verschiedener Küvetten*.

Küvettenlänge in cm	gemessene Durchlässigkeit	Extinktion aus der Durchlässigkeit errechnet	Extinktionsmodul berechnet
0,100	94,45	0,0248	0,248
0,200	89,21	0,0496	0,248
0,501	75,12	0,1242	0,248
1,000	56,49	0,2480	0,248
2,000	31,91	0,4961	0,248
2,997	18,02	0,7443	0,248
4,997	5,75	1,2403	0,248

* Es fanden ab 10 mm Schichtlänge Küvetten der Firma Zeiss Verwendung, die sich mit einem eingeschliffenen Stopfen so dicht verschließen ließen, daß keine Verdampfungsverluste an Chloroform auftreten konnten.

Die Zahlen der Tab. 2 zeigen, daß bei der angewandten Konzentration das Lambertsche Gesetz recht streng erfüllt ist. Daraus kann geschlossen

werden, daß die zur Verfügung stehende Meßstrahlung als monochromatisch angesehen werden kann. Erstaunlich hierbei ist, wie genau auch noch kleine Extinktionswerte mit dem ELKO II ermittelt werden konnten.

Zur Beurteilung der Wirksamkeit des Ausschüttelungsverfahrens ist es wünschenswert, die Löslichkeit des Nickeldimethylglyoxims in Chloroform wenigstens angenähert zu kennen. Wir führten die Löslichkeitsversuche unter den Bedingungen der photometrischen Nickelbestimmung[2] durch. Es wurde aber so viel Nickeldimethylglyoxim gefällt, daß ein Teil davon nach dem Ausschütteln mit Chloroform ungelöst blieb. Die Extinktion der Chloroformlösung wurde wie üblich gegen reines Chloroform gemessen. Der Nickelgehalt wurde der Eichkurve unter der Annahme entnommen, daß das Beersche Gesetz bis zur Sättigungskonzentration gelte. In 2 Versuchen wurde eine Löslichkeit des Nickeldimethylglyoxims gefunden, die 35 μg *Ni je ml Chloroform* entspricht. Der Wert stimmt der Größenordnung nach mit dem von H. Christopherson u. E. B. Sandell[1] festgestellten Löslichkeitswerten überein.

Der Verfasser dankt der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung für die Erlaubnis zur Veröffentlichung dieser Versuche und Herrn Kurt Diener für die sorgfältige Versuchsausführung.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß Nickeldimethylglyoxim mit Chloroform durch einmalige Extraktion in wenigen Sekunden ausgeschüttelt werden kann. Die photometrische Auswertung mit dem Gerät ELKO II in Verbindung mit dem Filter S 38 E und UV-Kondensor II liefert auf Grund der monochromatischen Lichtstrahlung der Quecksilberliniengruppe bei 366 mμ konstante Extinktionsmodulwerte, so daß die photometrische Auswertung an Hand des Extinktionskoeffizienten ohne Eichkurve ausgeführt werden kann. Die Löslichkeit des Nickeldimethylglyoxims in Chloroform wurde bestimmt.

Literatur.

[1] Christopherson, H., u. E. B. Sandell: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 1 (1954); vgl. diese Z. **143**, 62 (1954). — [2] Nielsch, W.: Diese Z. **140**, 267 (1953).

Dr. Walter Nielsch, Seelze/Hann., Hannoversche Str. 33.

Aus dem Zentrallaboratorium der Kali-Chemie A.G., Hannover.

Zur Schwefelbestimmung in Schwefelkiesen nach dem Verfahren von Grote u. Krekeler.

Von

Heinz Wiele.

(Eingegangen am 15. Juni 1954.)

Bei der Bestimmung des Schwefels in Schwefelkiesen nach der Methode von Grote u. Krekeler[3] war aufgefallen, daß die in der Absorptionslösung durch acidimetrische Titration und durch gravimetrische Bestimmung erhaltenen Sulfatwerte nicht übereinstimmten. Die beobachtete Differenz konnte nur in der Methodik begründet sein. Nach der Arbeitsvorschrift der Autoren wird das Abröstprodukt Schwefeldioxyd durch den überschüssigen Sauerstoff katalytisch an den im Verbrennungsrohr eingebauten Fritten zu Schwefeltrioxyd oxydiert, das dann in einem speziell hierfür entwickelten Absorptionsgefäß aufgefangen wird. Zur Sicherheit wird nach Grote[2] als Absorptionslösung Natronlauge unter Zusatz von neutralisiertem Perhydrol benutzt. Auf diese Weise sollte es gelingen, auch die letzten Spuren nicht weiter oxydierten Schwefeldioxyds zu Schwefeltrioxyd aufzuoxydieren. Es resultiert nach Beendigung der Reaktion schließlich Natriumsulfat. Zur weiteren quantitativen Analyse eignen sich sowohl die Rücktitration des Überschusses der bekannten vorgelegten Laugenmengen als auch die übliche Fällung des SO_4^{2-}-Ions mit Bariumchloridlösung. Theoretisch sollten an dieser Stelle der Analyse Differenzen zwischen beiden Methoden weder erwartet werden, noch experimentell darstellbar sein. In der Praxis beobachtet man aber merkbare Unterschiede in den Endergebnissen, die unter Umständen die Genauigkeit, vor allem aber die Sicherheit der Analyse weitgehend gefährden können.

Es war kaum anzunehmen, daß der Fehler in dem Abröstprozeß des Analysenverfahrens zu suchen sei. Mit größerer Wahrscheinlichkeit lag die Ursache in der Absorptions- bzw. Bestimmungsmethode der Röstgase. So konnten entweder die Natrium-Ionen oder auch die Gegenwart des Wasserstoffperoxyds die gravimetrische Bestimmung störend beeinflussen. Wie angestellte Modellversuche zeigten, besitzt die Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd in einer Schwefelsäurelösung keinen Einfluß auf die gravimetrische Bariumsulfatfällung. Ein abweichendes Verhalten liegt dagegen vor bei Gegenwart von Natrium-Ionen. In diesem Falle ergeben sich, wie seit längerer Zeit bekannt ist, infolge Okklusion von

Na_2SO_4 durch den $BaSO_4$-Niederschlag[1] zu niedrige Sulfatwerte. Eigene Versuche bestätigen dies.

In der analytischen Praxis ist es häufig erwünscht — bei Schiedsanalysen notwendig —, eine Analyse zur Überprüfung der Richtigkeit der erhaltenen Ergebnisse nach verschiedenen Verfahren durchzuführen. Ohne Zweifel bildet es einen Nachteil der Methodik, wenn titrimetrisch und gravimetrisch keine übereinstimmenden Ergebnisse erzielt werden können. Auch die vorgeschlagene Verwendung von Ammoniaklösungen als Absorptions- und Maßflüssigkeit an Stelle von Natron- oder Kalilauge bringt keine Verbesserung, da bereits bei geringem Vakuum, wie es bei der Durchführung der Analyse auftritt, Verluste an Ammoniak eintreten können. Hierdurch sind einer exakten titrimetrischen Erfassung Grenzen gesetzt.

Wir suchten zunächst die Frage zu klären, ob überhaupt eine Absorption in alkalischem Milieu erforderlich ist. Nach der ursprünglichen Angabe von Grote u. Krekeler[3] genügt allein wäßriges Wasserstoffperoxyd in dem von ihnen entwickelten Auffanggefäß zur Absorption, mit der Begründung, daß in diesem Gefäß durch Einschalten einer Glasfritte und der Füllung mit Glasperlen eine intensive Benetzung der Schwefeltrioxydnebel mit Wasser gewährleistet ist. Auch Senf u. Schöberl[4] verwenden bei der Abröstung von sulfidischen Erzen und Abbränden zur Absorption nur neutralisierte Wasserstoffperoxydlösungen ohne Zusatz von Natronlauge. Verluste an Schwefeltrioxyd wurden von keinem der Autoren beobachtet. Diese Befunde können wir bestätigen.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsache fanden wir eine einfache Möglichkeit, um die Schwefelsäure in der Absorptionslösung nacheinander sowohl maßanalytisch als auch gravimetrisch zu bestimmen. Nach Verkochen vorhandener Kohlensäure und teilweiser Zerstörung des überschüssigen Peroxyds durch Erhitzen wird die Lösung abgekühlt und mit eingestellter 0,5 n bzw. 0,1 n Triäthanolaminlösung gegen Methylrot oder „Mischindicator 5, Merck" titriert. Die Anwesenheit selbst größerer Mengen Wasserstoffperoxyd stört die Titration nicht, da Triäthanolamin durch Wasserstoffperoxyd bei Raumtemperatur in der für die Titration erforderlichen Zeit nicht merkbar angegriffen wird. Eine etwa später nachfolgende Zersetzung hat keinen Einfluß auf die im Anschluß an die Titration durchgeführte gravimetrische Sulfatbestimmung.

In den Tab. 1 und 2 sind die Ergebnisse von Modellversuchen und von Schwefelbestimmungen in Schwefelkiesen zusammengestellt, die nach dem modifizierten Verfahren durchgeführt wurden.

Man erkennt, daß sowohl in den beiden mitgeteilten Modellversuchen als auch in der Analyse der Schwefelkiese die titrimetrisch und gravimetrisch erhaltenen Schwefelwerte untereinander praktisch vollkommen übereinstimmen.

Tabelle 1. *Bestimmung von Sulfat-Ion als Bariumsulfat in Gegenwart von Triäthanolamin.* Vorgelegt 24,55 ml 0,5 n Schwefelsäure, entsprechend 196,8 mg Schwefel.

Schwefel vorgelegt mg	Auswaage $BaSO_4$ g	Schwefel gefunden mg	Abweichung mg
196,8	1,4321	196,7	— 0,1
196,8	1,4323	196,7	— 0,1

Tabelle 2. *Schwefelbestimmungen in Schwefelkiesen.* Analysenergebnisse berechnet auf %-Schwefelgehalt in der Trockensubstanz.

Probenbezeichnung	Titration mit Triäthanolaminlösung % S	Fällung als $BaSO_4$ in Gegenwart von Triäthanolamin % S	Abweichung	Abweichung vom mittleren Fehler
Treue Stückkies 315/1254 v. 8. 3. 1954	45,56	45,53	— 0,03	— 0,016
Meggener Stückkies 476/1920 v. 8. 4. 1954	40,80	40,74	— 0,06	— 0,046
Meggener Feinkies 476/1920 v. 8. 4. 1954	38,80	38,74	— 0,06	— 0,046
Treue Feinkies 496 1989 v. 12. 4. 1954	47,25	47,19	— 0,06	— 0,046
Kalavassos-Abbrand 455/1875 v. 6. 4. 1954	3,21	3,23	+ 0,02	+ 0,034
Stordö-Schwefelkies 5/8 586/2287 v. 4. 5. 1954	38,92	38,94	+ 0,02	+ 0,034
Stordö-Schwefelkies 0/5 586/2287 v. 4. 5. 1954	37,82	37,85	+ 0,03	+ 0,044
Kalavassos-Pyrit 641/2495 v. 12. 5. 1954	47,09	47,19	+ 0,1	+ 0,114
Treue Feinkies 650/2573 v. 13. 5. 1954	45,73	45,64	— 0,09	— 0,076
	Mittlere Abweichung:		— 0,014	—
	Fehlerbreite der mittleren Abweichung			— 0,046 + 0,056

Die Absorption der Verbrennungsgase in alkalifreier Absorptionsflüssigkeit hat den Vorteil, daß die bei der Verbrennung von stark mit Braunkohle durchsetzten Schwefelkiesen entstehende Kohlensäure, die nur zu einem kleinen Teil absorbiert wird, durch anschließendes kurzes Verkochen der bereits sauren Lösung vertrieben werden kann. Es ist also nicht, wie sonst üblich, ein nochmaliges Ansäuern der bereits titrierten Lösung mit anschließendem längeren Auskochen erforderlich.

In Tab. 3 sind Ergebnisse von Schwefelbestimmungen einander gegenübergestellt, bei welchen in gleichen Volumen der Absorptionsflüssigkeit die Sulfatfällung einmal nach Neutralisieren mit Natronlauge, das andere mal nach Neutralisieren mit Triäthanolamin durchgeführt wurde.

Tabelle 3. *Schwefelbestimmungen in Schwefelkiesen.*
Analysenergebnisse berechnet auf %-Schwefelgehalt in der Trockensubstanz.

Probenbezeichnung	Natronlauge gravimetrisch	Triäthanolamin gravimetrisch	Differenz
Meggener Schwefelstückkies 476/1920 v. 8. 4. 1954	40,51	40,74	— 0,23
Kalavassos-Abbrand 455/1875 v. 6. 4. 1954	3,17	3,23	— 0,06
Meggener Feinkies 498/1991 v. 12. 4. 1954	39,85	40,11	— 0,26
Kalavassos-Schwefelkies 475/1919 v. 8. 4. 1954	46,16	46,65	— 0,49
Stordö-Schwefelkies 5/8 586/2287 v. 4. 5. 1954	38,45	38,94	— 0,49
Stordö-Schwefelkies 0/5 586/2287 v. 4. 5. 1954	37,64	37,85	— 0,21
Kalavassos-Pyrit 641/2495 v. 12. 5. 1954	46,79	47,09	— 0,30
Treue-Feinkies 650/2573 v. 13. 5. 1954	45,41	45,64	— 0,23

Man sieht, daß erhebliche Abweichungen zwischen beiden gravimetrischen Fällungen auftreten, wobei die in Gegenwart von Natrium-Ionen erhaltenen Werte wesentlich niedriger liegen als die bei Anwesenheit von Triäthanolamin erhaltenen Zahlen, die nach den Tab. 1 und 2 den Sollwerten entsprechen.

Zur Durchführung der Analyse wird so verfahren, daß man die Absorptionslösung nach der Verbrennung auf etwa 500 ml verdünnt, zur Entfernung der anwesenden Kohlensäure und teilweisen Zerstörung des Wasserstoffperoxydüberschusses kurz zum Sieden erhitzt und nach Abkühlung auf Zimmertemperatur gegen Methylrot bzw. „Mischindicator 5, Merck" mit eingestellter 0,5 n Triäthanolaminlösung titriert. Aus den verbrauchten ml Titerlösung wird der Schwefelgehalt errechnet. Anschließend säuert man die Lösung mit wenig verdünnter Salzsäure (1:1) an und fällt im Sieden tropfenweise mit Bariumchloridlösung (24 ml 10%ige Bariumchloridlösung auf 100 ml verdünnt). Nach mehrstündigem Stehen auf dem Wasserbad läßt man anschließend erkalten, filtriert und wäscht wie üblich, verglüht im Platintiegel und wägt als Bariumsulfat.

Zur Herstellung der Triäthanolamintiterlösung füllt man 74,5 g Triäthanolamin (technisch oder rein, Merck) im Meßkolben mit dest. Wasser zu 1 Liter auf und stellt mit 0,5 n Säurelösung gegen Methylrot bzw. „Mischindicator 5, Merck" den Titer ein. Eine etwaige Verunreinigung des verwendeten Triäthanolamins mit der Mono- bzw. Di-Verbindung stört bei der Titration nicht und bleibt unberücksichtigt. Die Lösung ist in einer mit Schliff versehenen Flasche sehr gut haltbar. Titerveränderungen bzw. Stickstoffverluste der Lösungen wurden bisher bei 2 Monate alten Lösungen nicht nachgewiesen

Für die Ausführung der Analysen und die Mitarbeit danke ich den Herren F. Eicke und H. Preuss.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß bei der Schwefelbestimmung nach dem Verfahren von GROTE u. KREKELER erhebliche Differenzen zwischen den gravimetrisch und titrimetrisch ermittelten Zahlen auftreten, wenn in Gegenwart von Natrium-Ionen gearbeitet wird. Diese Schwierigkeiten lassen sich in einfacher Weise dadurch beheben, daß man als Titerlösung statt Natronlauge eine eingestellte Triäthanolaminlösung anwendet. Die Absorption der bei der Verbrennung entstehenden Röstgase braucht nicht in alkalischem Milieu vorgenommen zu werden.

Literatur.

[1] BILTZ, H., u. W. BILTZ: Ausführung quantitativer Analysen, S. 304, 6. Aufl. 1953. — [2] GROTE, W.: Glückauf **77**, 253 (1941). — [3] GROTE, W., u. H. KREKELER: Angew. Chem. **46**, 106 (1933); vgl. diese Z. **98**, 463 (1934). — [4] SENF, H., u. A. SCHÖBERL: Angew. Chem. **50**, 338 (1937); vgl. diese Z. **114**, 218 (1938).

Dr. H. WIELE, Hannover, Geibelstr. 58.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. F. L. BREUSCH: *Lehrbuch der gesamten Chemie.* Zweite Auflage. VI, 426 Seiten mit 85 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954. Preis geb. DM 29,70.

Die neue Auflage ist gegenüber der 1. Ausgabe[1] dem Gesamtinhalt nach nicht wesentlich verändert, im Einzelnen ist der Text aber sorgfältig überarbeitet. Die drucktechnische Ausstattung der Werkes hat sehr gewonnen; erfreulich sind auch die bedeutenden Verbesserungen des Inhalts- und des Sachverzeichnisses. Das Werk wird den Studierenden der Medizin, für die es in erster Linie bestimmt ist, nach wie vor ein wertvoller Ratgeber sein, aber auch der Chemiker kann daraus manche willkommene Anregung erhalten.

F. FEIGL: *Spot Tests.* Translated by R. E. OESPER. Fourth, completely revised English Edition. Volume I. Inorganic Applications. XII, 518 S. — Volume II. Organic Applications. XV, 436 S. Elsevier Publishing Comp., Amsterdam 1954. Preise: Vol. I. DM 28,—, Vol. II. DM 23,50.

Die ersten englischen Ausgaben des bekannten Werkes von FEIGL behandelten ebenso wie die 3. deutsche Auflage[2] der „Qualitativen Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen" das gesamte Forschungsgebiet in einem Bande. Inzwischen hat sich aber eine Dreiteilung als notwendig erwiesen. Der frühere theoretische Teil ist zu einem stattlichen selbständigen Werk angewachsen, das unter dem Titel „Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions" erschienen ist[3]. Die vorliegende

[1] Vgl. diese Z. **131**, 432 (1950).
[2] Vgl. diese Z. **113**, 284 (1938).
[3] Vgl. diese Z. **131**, 287 (1950).

4. Auflage der Tüpfelreaktionen umfaßt daher nur den früheren Speziellen Teil, und auch dieser ist auf 2 Bände aufgegliedert, ein Zeichen dafür, in welchem Umfang sich das Gebiet nicht zuletzt dank den andauernden und unermüdlichen Forschungen des Verfassers und seiner Mitarbeiter immer weiter entwickelt. Im anorganischen Band ist die frühere bewährte Einteilung beibehalten. Die einleitenden Kapitel über die Entwicklung, den gegenwärtigen Stand, die Aussichten der anorganischen Tüpfelanalyse und über die Technik der Tüpfelreaktionen sind unter Mitarbeit von Ph. W. West verfaßt. Der große Ausbau des organischen Teils der Tüpfelanalyse wird am besten dadurch gekennzeichnet, daß für den organischen Teil in der 3. deutschen Auflage 84 Seiten ausreichten, während der organische Band jetzt 436 Seiten umfaßt. Das Standardwerk von Feigl bedarf keiner besonderen Empfehlung; es ist für jedes chemische Laboratorium schlechthin unentbehrlich. Die englischen Ausgaben des Werkes sind Übersetzungen aus den nach wie vor deutsch geschriebenen Manuskripten des Verfassers. Es wäre sehr erfreulich, wenn die Werke Feigls bald wieder auch in deutscher Sprache erscheinen könnten.

W. Brügel: *Einführung in die Ultrarotspektroskopie.* (Bd. 62 der Wissenschaftlichen Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe, herausgegeben von R. Jäger.) XII, 366 Seiten mit 140 Abbildungen. Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1954. Preis brosch. DM 46,—, geb. DM 49,—.

Die Ultrarotspektroskopie ermöglicht mit Hilfe der in den letzten Jahren entwickelten leistungsfähigen Apparate die Durchführung schwieriger Analysen, die Reinheitsprüfung von Substanzen usw. in kürzester Frist, Aufgaben, welche mit anderen Methoden manchmal gar nicht, oft aber nur mit großem Aufwand an Zeit, Mühe und Material zu lösen sind. Deshalb wird das Ultrarotverfahren in rasch steigendem Maße angewendet, und sehr viele Leiter von Laboratorien oder Untersuchungsanstalten werden vor die Notwendigkeit gestellt, sich mit der neuen Methodik vertraut zu machen. Dazu erscheint die vorliegende Einführung bestens geeignet, da sie vorwiegend den praktischen Bedürfnissen Rechnung trägt. Den unumgänglich notwendigen theoretischen Erläuterungen folgt ein umfassender Abschnitt über die apparative Ausrüstung und die präparative Technik. Der für den analytischen Chemiker besonders wichtige 3. Teil umfaßt die chemische Konstitutionsaufklärung, die qualitative und quantitative Analyse sowie Reflexions- und Polarisationsmessungen. Im 4. Teil, Ergebnisse und Anwendungen, sind die Ultrarotspektren wichtiger Stoffgruppen, einfacher Moleküle, hochmolekularer Substanzen, anorganischer Substanzen usw. besprochen. Ein Literaturverzeichnis mit 595 Hinweisen schließt den Band ab. Es umfaßt die wichtigsten Arbeiten, die bis Ende 1953 erschienen sind; Arbeiten vor 1945 sind nur in Ausnahmefällen angeführt. Das Werk kann allen Interessenten sehr empfohlen werden.

E. Eberius: *Wasserbestimmung mit* Karl-Fischer-*Lösung.* (Nr. 65 der Monographien zu „Angewandte Chemie" und „Chemie-Ingenieur-Technik".) 138 Seiten mit 38 Abbildungen und 83 Tabellen im Text. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. 1954. Preis Kart. DM 12,80.

Die Bedeutung des Verfahrens der Wasserbestimmung, das im Jahre 1935 von Karl Fischer in Deutschland entwickelt wurde, ist zuerst in Amerika erkannt worden, wo die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens in dem bekannten Buch „Aquametry" von J. Mitchel jr. und D. M. Smith zusammenfassend dargestellt sind. Es ist sehr zu begrüßen, daß die vorliegende Monographie das gleiche Thema dem deutschen Leser nahebringt. Dr. Eberius verfügt über reiche eigene Erfahrungen mit der Karl-Fischer-Methode[1], so daß man seinen Hinweisen auf die Durchführung der Methode und die dabei zu beachtenden Maßnahmen gern

[1] Vgl. diese Z. **137**, 81 (1952/53); **140**, 153 (1953).

folgen wird. Im ersten Hauptabschnitt der Monographie, der sich mit der Beschreibung des Verfahrens befaßt, sind die Arten der Endpunktbestimmung, darunter die vom Verfasser entwickelte photometrische Titration und die Dead-stop-Methode ausführlich behandelt. Der größere Teil des Werkes ist den Anwendungen gewidmet, unter welchen die Wasserbestimmung und die Bestimmung funktioneller Gruppen in organischen Verbindungen, ferner die vielseitigen Anwendungen in der industriellen Chemie, besonders in der Chemie der Nahrungs- und Genußmittel hervorgehoben seien. Die kurze, klare Art der Darstellung hat es ermöglicht, viel Material auf verhältnismäßig engem Raum zu bringen. Zahlreiche Zahlentafeln unterrichten über die jeweils mit dem Verfahren zu erreichende Genauigkeit. Die Literatur ist mit 148 Hinweisen bis Ende 1952 berücksichtigt.

F. Friedrichs: *Das Glas im chemischen Laboratorium.* Zweite verbesserte Auflage. VIII, 144 Seiten mit 175 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954. Preis geb. DM 16,50.

Gegenüber der 1. Auflage[1] ist der Inhalt des Werkes um die Beschreibung der Apparate zur Bestimmung von Kohlenstoff, Schwefel, Halogen, Methoxyl, Acetyl, Amino-Stickstoff usw. vermehrt worden. Zahlreiche Abbildungen aus der 1. Auflage sind verbessert, andere durch neue ersetzt worden. Ebenso ist der Text, wo notwendig, neu bearbeitet worden. Man darf erwarten, daß das Interesse, das der 1. Auflage entgegengebracht wurde, auch der neuen verbesserten Ausgabe gegenüber erhalten bleibt. A. Kurtenacker.

Über den Trennungsfaktor als Maßzahl zur Beurteilung der Wirksamkeit einer Trennungsmethode berichtet B. Weaver[2]. Die Verwendung des Trennungsfaktors kommt in Betracht, wenn ein Gemisch von 2 Elementen in 2 Fraktionen zerlegt wurde. Der Trennungsfaktor ist dann das Verhältnis des einen Elementes zum anderen in einer Fraktion dividiert durch das entsprechende Verhältnis in der anderen Fraktion. Der Faktor ist unabhängig von dem Verhältnis der Elemente in der ursprünglichen Probe, von der Gegenwart anderer Elemente oder von den angewendeten Maßeinheiten. Für eine Reihe von in der Literatur beschriebenen Trennungen in der Gruppe der seltenen Erden sowie für Hafnium-Zirkoniumtrennungen werden die Trennungsfaktoren angegeben. H. Kurtenacker.

Kinetische Analyse nennt H.-U. Bergmeyer[3] ein von ihm entwickeltes mathematisches Verfahren, um bei chemischen Reaktionen Kurvenverläufe unbekannter Kinetik auf ihren Reaktionstypus zu untersuchen. Danach ist es möglich, die kinetisch wichtigen Größen: Initialgeschwindigkeit, Anfangskonzentration, maximaler Umsatz und Geschwindigkeitskonstanten je nach der Komplexität der jeweils vorliegenden Reaktion mit befriedigender Genauigkeit zu ermitteln. Das für nichtkatalysierte Reaktionen abgeleitete Verfahren bildet die Grundlage der kinetischen Analyse von Fermentreaktionen. Bezüglich Ableitung der benutzten Gleichungen und Hinweise auf ihre Anwendung in zahlreichen interessanten Einzelfällen muß auf das Original verwiesen werden. F. Neumann.

Eine allgemeine Theorie der maßanalytischen Umschlagsschärfe entwickelt F. L. Hahn[4]. Das historisch begründete und praktisch eingeführte Verfahren der Endpunktsbestimmung aus dem Verlauf einer Titrationskurve hat zu irrigen Auf-

[1] Vgl. diese Z. **134**, 364 (1951/52).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 474—475 (1954). Oak Ridge Nation. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

[3] Biochem. Z. **324**, 408—432 (1953). Univ. Bonn.

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 156—171 (1952). Niza 64, México 6, D.F.

fassungen geführt. Es ist besser, die Theorie der Titrierungen vom praktischen Vorgang abzulösen und die Konzentrationsänderungen in allernächster Endpunksnähe zu studieren, also vom Wert der Gleichgewichtskonstanten c_0, einer als „Kennkonzentration" zu bezeichnenden Größe auszugehen. Aus der Gleichgewichtskonstanten der Titrierreaktion kann man die Pufferkapazität der genau austitrierten Lösung errechnen. Indem man sich auf diese stützt, gelangt man zu einer Theorie der „Endpunktsschärfe", die allgemein auf die verschiedenen Titrationsverfahren anwendbar ist. Die so erhaltenen Ergebnisse sind genauer als die Annäherung, die bisher aus dem Studium der Lösungen weiter ab vom Äquivalenzpunkt erhalten wurden. — Titriert man unter Verwendung eines ungeeigneten Indicators, so entsteht nicht nur ein Mehr- oder Minderverbrauch an Reagens, sondern es leidet überdies die Endpunktsschärfe, und zwar beträchtlich, weil die Pufferkapazität der titrierten Lösung an jedem anderen Punkt größer ist als am Äquivalenzpunkt.

A. Schleicher.

Ultrarotspektroskopie. *Eine automatische Lochkartenmethode zur Identifikation von Ultrarotspektren organischer Verbindungen und ihrer Gemische* beschreiben A. W. Baker, N. Wright und A. Opler[1]. Die angewendete Technik gestattet, die Spektren nach Lage der Banden und auch der Regionen ohne Banden auszuwählen.

A. Kurtenacker.

Zur automatischen Bestimmung des Äquivalenzpunkts bei coulometrischen Titrationen verwenden E. N. Wise, P. W. Gilles und Ch. A. Reynolds jr.[2] eine Photozelle. Zwar ist dieses Verfahren an die Beobachtung von Reaktionen mit Farbumschlag gebunden, zum andern ist dann aber von besonderem Vorteil, daß das Problem der ausreichenden Konstanz von Indicatorhilfselektroden nicht die Meßgenauigkeit begrenzt. — Es wird die Konstruktion eines netzbetriebenen Geräts für 115 V Wechselstrom ausführlich beschrieben, aus dem Stromstärken zwischen 15 u. 200 mAmp entnommen werden können, bei dem gleichzeitig — auch bei Veränderung des Widerstands der Meßzelle um 50% — automatisch konstante Stromstärken aufrechterhalten werden (175 mAmp auf $\pm$ 0,005%) und bei dem die Photozelle zum Zeitpunkt der erreichten Äquivalenz für die Abschaltung mit Zeitmessung sorgt. — *Titrationen von arseniger Säure* mit elektrolytisch aus 0,4 m Jodkaliumlösung in sekundärer Natriumphosphatlösung (p_H 7,0, 6,6 und 6,4) erzeugtem Jod gelingen bei 175 mAmp mit 0,08%, bei 100 mAmp mit 0,10% und bei 50 mAmp mit 0,15% Fehler auch bei einfachster Durchstrahlung des Titriergefäßes ohne Linsen. Etwa 0,2 mVal *saures Kaliumphthalat* (0,05 mVal/g Lösung) lassen sich nach dieser Methode sogar mit einem mittleren Fehler von nur 0,04% coulometrieren, wenn 0,5 m Natriumsulfatlösung als Elektrolyt zur Erzeugung der Hydroxyl-Ionen dient und die Rotfärbung von Phenolphthalein (2 Tropfen 0,1%ige Lösung je 20 ml) ausgenutzt wird. Hier sind Zentrierung des Lichtstrahls und Verwendung eines

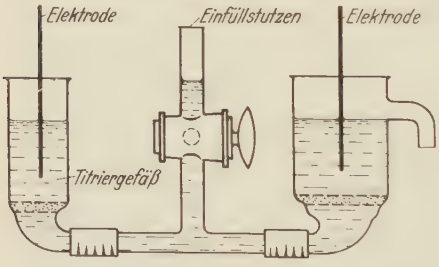


Abb. 1. Anordnung zur coulometrischen Titration nach Wise u. Mitarb.

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1457—1460 (1953). The Dow Chemical Co., Midland, Mich., u. Pittsburg, Calif. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1344—1348 (1953). Univ. Lawrence, Kans. (USA).

Grünfilters erforderlich. In der abgebildeten Anordnung (Abb. 1) wird vor der eigentlichen Titration mit reinem Elektrolyt so lange elektrolysiert, bis der Indicatorumschlagspunkt eingestellt ist, dann wird die Probe zugesetzt und gemessen. — Auch Thymolblau ist als Indicator verwendbar (3 Tropfen 0,2%ige Lösung), am besten unter Vorschalten eines Gelbfilters. Der mittlere Fehler betrug hier 0,07% bei Titration von absolut 0,2 mVal. K. Cruse.

Über die Anwendung der oscillographischen Polarographie in der quantitativen Analyse berichten R. Kalvoda und J. Macků[1]. Das Verfahren kann zur schnellen Bestimmung von Depolarisatoren mittels der Vergleichsmethode dienen. Auf der Mattscheibe des Oscillographen werden 2 Kurven der Funktion $\frac{dV}{dt} = f_1(V)$ aufgefangen, eine für die zu untersuchende Lösung, die andere für die Vergleichslösung. Man titriert mit einer Lösung des zu bestimmenden Depolarisators von bekanntem Gehalt so lange, bis die Kurve der Vergleichslösung mit der Kurve der zu untersuchenden Lösung zusammenfällt. Aus dem Verbrauch an Standardlösung kann der Gehalt der zu untersuchenden Lösung berechnet werden. Der Apparat zur Abbildung der beiden Kurven auf der Mattscheibe des Oscillographen ist in der Arbeit genau beschrieben. H. Kurtenacker.

Eine eingehende systematische Untersuchung von Polarisationskurven in Redoxsystemen haben R. Gauguin, G. Charlot und J. Coursier[2] unternommen. In einer 1. Mitteilung ist zunächst die Form von Polarisationskurven unter verschiedenen Bedingungen übersichtlich zusammengestellt. — Handelt es sich um eine „ideale Elektrolyse", d. h. ist allein der Elektronenübergang an der Elektrode für den Vorgang maßgebend und ist nur „irreversibler" Reduktor zugegen (d. h. ist sein Oxydationsprodukt nicht elektrolytisch reduzierbar), so folgt, daß der Stromfluß an der Anode gegeben ist als

$$i = k \cdot n \cdot F \cdot [Red] \cdot e^{\frac{\beta n F}{RT} E} = i_e$$

mit k als Konstante, die vom Bezugspotential für E abhängt, n als Zahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen, $[Red]$ als Aktivität des Reduktors in der homogenen Lösung und β als Überführungskoeffizient. Da in Wirklichkeit aber die Aktivität des Reduktors in der Nähe der Elektrode ($[Red]_{el}$) zufolge der Elektrolyse kleiner ist und sich auf einen Betrag einstellt, der durch Diffusion aufrechterhalten wird, gilt

$$-\frac{i}{nF} - \frac{t \cdot i}{ZF} + k_d([Red] - [Red]_{el}) = 0$$

mit t als Überführungszahl, Z als Ladung des elektrolysierten Stoffs und k_d als Diffusionskoeffizient des Reduktors. Aus beiden Gleichungen gewinnt man als Polarisationskurve für einen „irreversiblen" Reduktor:

$$i = \frac{k \cdot n \cdot F \cdot [Red] \cdot e^{\frac{\beta n F}{RT} E}}{1 + \frac{k}{k_d} \cdot e^{\frac{\beta n F}{RT} E}\left(1 + \frac{n \cdot t}{Z}\right)} = \frac{i_e}{1 + \frac{i_e}{i_l}}$$

[1] Chem. Listy 48, 378—381 (1954) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 7, 172—184 (1952). École Super. Physique, Chimie, Paris.

wenn i_l der Grenzwert ist, bis zu dem i, schließlich unabhängig von E, ansteigt, so daß

$$i_l = \frac{k_a \cdot n \cdot F \cdot [Red]}{1 + \frac{n \cdot t}{Z}} \text{ ist.}$$

Durch Umformen erhält man

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{\beta nF} \log \frac{i}{i_l - i} \quad \text{mit } E_{1/2} \text{ für } i = \frac{i_l}{2}$$

und

$$E_{1/2} = \frac{RT}{\beta nF} \log \frac{k}{k_a} .$$

Die gleichen Beziehungen lassen sich entsprechend für ein „irreversibles" Oxydans zusammenstellen. Auf diesen Gleichungen aufbauend werden auch die komplizierteren Polarisationskurven bei Gegenwart von Oxydans *und* Reduktans als irreversible, teilweise reversible und hinreichend vollständig reversible Systeme, sowie für ein Gemisch zweier Redoxsysteme aufgestellt und systematisch graphisch erläutert.

In Ergänzung zu den vorstehenden Mitteilungen haben J. Badoz-Lambling und R. Gauguin[1] die *Gleichungen der polarographischen Stufen* für mehr oder weniger langsame Elektrodenreaktionen angegeben, daraus berechnete Abhängigkeiten des Halbstufenpotentials und des Grenzstromes am experimentellen Befund von R. Brdička[2] bei Reduktion der Brenztraubensäure und Phenylglyoxylsäure überprüft und weitgehende Übereinstimmung festgestellt. K. Cruse.

Bei den *potentiometrischen Bestimmungen durch Redoxydation, Neutralisation, Komplexbildung, Fällung* und anderes mehr, vollzieht man eine praktisch quantitative Reaktion, indem man generell die Potentialdifferenz zweier Elektroden verfolgt, zwischen denen sich eine Elektrolyse mit konstanter oder sehr kleiner Intensität abspielt. In der klassischen Ausführung ist die Intensität gleich Null, in den neueren Ausführungsarten sehr klein. Der Äquivalenzpunkt der Reaktion wird bei richtiger experimenteller Durchführung an einer raschen Änderung der Potentialdifferenz erkannt. — Mit Hilfe der im I. Teil dieser Problemstellung entwickelten Polarisationskurven[3] lassen sich die *Bedingungen ermitteln, unter welchen der Potentialsprung bei potentiometrischen Bestimmungen dem Äquivalenzpunkt genügend nahe liegt,* so daß die Bestimmung genau ist.— Von R. Gauguin[4] werden diese Bedingungen für den Ablauf der Reaktion, also bei veränderter Konzentration ins Auge gefaßt und so die Eigenschaften der potentiometrischen Kurven vorausgesagt. In Anlehnung an die im Früheren entwickelten Formeln für die Stromdichte (I) und das Potential (E) werden neue Formeln und Kurven aufgestellt und zwar für Fällungs-, Redox- und Komplexbildungsreaktionen. Sie können hier im Einzelnen nicht aufgeführt werden. Dies erfolgt unter Berücksichtigung der experimentellen Vorrichtungen am Beispiel der Silberrhodanidfällung, der Bildung von komplexen Eisensulfosalicylat und der Mangan(II)-bestimmung mit Permanganat in pyrophosphorsaurer Lösung. — Gegenüber der klassischen Methode ist die mit konstanter Stromdichte namentlich bei Fällungsvorgängen von Vorteil, wenn der ausfallende Niederschlag kein oder nur sehr langsam ein Potential aufweist. Von ausschlaggebender Bedeutung ist dabei einmal das Verhältnis der angelegten Stromdichte zu derjenigen des Grenzdiffusionsstromes und zum anderen

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 471—490 (1953).
[2] Collect. czechoslov. chem. Commun. **12**, 212 (1947).
[3] Vgl. das Referat S. 283.
[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 360—379 (1952).

die relative Lage der Polarisationskurven der verschiedenen sonst noch vorhandenen Stoffe und des Lösungsmittels. A. Schleicher.

R. Gauguin und G. Charlot[1] entwickeln an Hand der früher[2] untersuchten Polarisationskurven, wie *die Bedingungen für coulometrische Bestimmungen bei konstanter Stromstärke* vorausgesagt werden können, z. B. die Genauigkeit, die erforderliche Stromdichte und die notwendigen Hilfssysteme. Voraussetzung ist, daß die Reaktion quantitativ abläuft, daß keine anderen Reaktionen nebenher laufen, etwa die Oxydation des Lösungsmittels (H_2O), und daß das Ende der Reaktion gut zu erkennen ist. Für die meisten Bestimmungen ist ein Hilfssystem notwendig, nur H^+-Ionen, also Säuren, können direkt titriert werden: $2\,H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$. Der Äquivalenzpunkt kann entweder durch Indicatoren oder potentiometrisch ermittelt werden. Die vorgeschlagenen Hilfssysteme und ihre Anwendungen werden kurz behandelt. Der Vorteil der coulometrischen Methoden liegt darin, daß keine Maßlösungen bekannten Gehalts verwendet werden müssen, sondern daß lediglich die Strommenge gemessen wird und daß deren Messung auf eine sehr einfache Zeitmessung zurückgeführt wird. Die Genauigkeit liegt bei etwa 0,2%, auch sehr kleine Mengen, z. B. 10^{-2} µg/ml können noch gut bestimmt werden. Als Nachteil steht dem gegenüber, daß eine relativ komplizierte Apparatur erforderlich ist. G. Denk.

J. Badoz-Lambling[3] untersucht im Anschluß an die vorstehenden Messungen die Bedingungen für 100%ige Stromausbeute bei der *elektrochemischen Oxydation von Chlorid, Bromid, Jodid, von Ce^{3+} und von metallischem Silber.* — Geht man davon aus, daß in der Regel an der blanken Platinelektrode in 0,1—3 n Schwefelsäure gearbeitet wird, so kann eine quantitative Ausbeute (von Verlusten durch Stromwärme wird durch Begrenzen der Stromstärke auf 1,5 mAmp bei 0,8 cm^2 Elektrodenoberfläche abgesehen) nur erwartet werden, wenn nicht Lösungsmittel, also Wasser, oder irgendeine Begleitsubstanz, z. B. die Schwefelsäure, gleichzeitig oxydiert oder reduziert werden. *Bromide und Jodide* z. B. werden unter diesen Bedingungen bei Konzentrationen von $1 - 10^{-3}$ *n* bzw. von $0{,}1 - 6 \cdot 10^{-4}$ *n* in saurer Lösung einwandfrei unterhalb der Zersetzungsspannung des Wassers oxydiert, sofern bei geringen Konzentrationen die Diffusionsstromstärke nicht überschritten wird. Bei coulometrischen Messungen kann daher in diesem Konzentrationsbereich 100%ige Stromausbeute vorausgesetzt werden. — Bei *Salzsäure* ist dies nicht der Fall, sobald ihre Konzentration unter 0,1 n sinkt, und eine 0,1 n Salzsäure wird auch nur dann zu 100% elektrolytisch oxydiert, wenn bei den gegebenen Versuchsbedingungen die Stromstärke unter 0,5 mAmp gehalten wird, da andernfalls das Zersetzungspotential der Salzsäure bereits über dem der reinen Schwefelsäure liegt. — Bei *Cer(III)-Lösungen* schließlich wird 100%ige Stromausbeute nur erhalten, wenn ihre Konzentration größer als 0,1 n ist oder, z. B. bei einer 10^{-2} n Lösung, die Stromstärke nicht über 0,35 mAmp steigt. — *Die Auflösung metallischen Silbers* (es wird eine 1 cm^2 große Elektrode verwendet) findet in 0,1 n Silbernitratlösung bei dem p_H-Wert 1 und in 0,1 n Salpetersäure bereits bei so niedrigem Potential statt, daß in jedem Fall mit 100%iger Stromausbeute gerechnet werden kann und daß sogar bei Anwesenheit von Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure (0,01 n) die Silberauflösung durch die Oxydation von Chlor- und Brom-Ionen nicht gestört wird, die Silberelektrode somit von Chlor und Brom nicht angegriffen wird. Eine coulometrische Bestimmung von Chlorid oder Bromid ist daher auch an einer Silberelektrode möglich. K. Cruse.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 408—416 (1952).
[2] Vgl. oben S. 283.
[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 585—591 (1952).

Über die Verwendung der Polarisationskurven für die *Amperometrie bei konstanter Spannung mit und ohne Bezugselektrode* berichten R. Gauguin und G. Charlot[1]. Für beide Fälle werden die Formeln für die Intensitätswerte und die zugehörigen Kurven bei verschiedenen Fällungstitrationen, bei Redoxtitrationen entwickelt und die experimentellen Vorrichtungen aufgezeigt. Sie werden erläutert für die Fällungen von AgCl mit NO_2 als Hilfsreduktor und bei der Fällung von Zinkferrocyanid in Gegenwart von Ferricyanid nach Delahaye. Sie werden angewandt bei der Redoxydation von Jod durch Thiosulfat, bei der Bestimmung von V^V durch Fe^{II} nach Gale und Mosher, bei der Bestimmung von Fe^{II} durch Ascorbinsäure und bei verschiedenen anderen Redoxtitrationen. Es ergibt sich, daß die amperometrische Bestimmung apparative Vorteile hat, aber Kurven entwickelt, auf denen der Äquivalenzpunkt nur unter bestimmten Bedingungen genügend scharf hervortritt. Sie erfordert gewisse Maßnahmen zur Konstanthaltung der angelegten Spannung bzw. des äußeren Widerstandes. Dem gegenüber besitzt die Potentiometrie mit konstanter Intensität gewisse Vorteile, es braucht die Stromstärke nicht der Konzentration streng proportional zu sein, sie kann um etwa 10% variieren.

A. Schleicher.

Säulenchromatographie. G. Brunisholz und A. Germano[2] beschreiben einen *Apparat zur automatischen Sammlung einzelner Eluatfraktionen* von gleichem Volumen in der Chromatographie. Der Apparat und seine Einzelteile sind in der Originalarbeit abgebildet.

H. Kurtenacker.

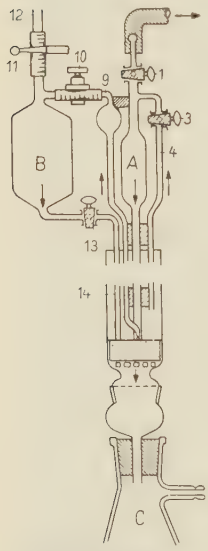


Abb. 1. Selbsttätige Nachfüll- und Waschvorrichtung für die Chromatographie nach Nógrády.

Eine selbsttätige Nachfüll- und Waschvorrichtung für die Chromatographie beschreibt G. Nógrády[3]. Die in Abb. 1 wiedergegebene Vorrichtung besteht aus zwei Gefäßen (*A* für die Lösung, *B* für die Waschflüssigkeit), deren Fassungsraum den Flüssigkeitsvolumen entsprechend gewählt wird. Das Rohrende von *A* reicht bis an das, die Adsorptionsmasse bedeckende Filterpapier, das Seitenrohr 4 endet wenigstens 4 cm höher als *A*. Das Abflußrohr des Gefäßes *B* endet bei der Adsorptionsmasse, das untere Ende des Rohres 9 ist in das Rohrende von *A* eingeschmolzen. Vor Beginn des Versuches wird *B* durch Saugen bei 12 durch 14 mit der Waschflüssigkeit, *A* (nach Öffnen des Hahnes 1) durch Saugen am oberen Ende mit der Lösung gefüllt und der Apparat in das Adsorptionsrohr eingesetzt. Nun wird Hahn 3 langsam geöffnet, wodurch aus *A* so lange die Lösung auf das Adsorbens fließt, bis das Ende von 4 in die Flüssigkeit reicht. Wenn das Flüssigkeitsniveau sinkt, wird durch 4 Luft eingesaugt und die Flüssigkeit fließt nach. Es wird auch der Hahn 13 und der Quetschhahn 10 geöffnet, die Waschflüssigkeit kann aber nur dann nachlaufen, wenn die Lösung aus *A* ganz durchgeflossen ist. Dann aber fließt die Waschflüssigkeit stets nach. In der Originalarbeit ist auch dieselbe Einrichtung für größere Flüssigkeitsmengen abgebildet.

H. Plank.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 8, 65—87 (1953).

[2] Helv. chim. Acta 37, 242—245 (1954). Univ. Lausanne.

[3] Magyar Kémikusok Lapja 8, 186—187 (1953) [Ungarisch]. Medizin. Univ. Pécs (Ungarn).

H. McCormick[1] hat eine *einfache Apparatur* angegeben, mittels der eine laufende Beobachtung der Änderung des Brechungsindexes von Eluierfraktionen bei der *chromatographischen Analyse* möglich ist und die daher speziell bei Fraktionierung ungefärbter Eluate brauchbar ist. Als Zelle, die in geeigneter Weise über einen Spalt mit monochromatischem Licht (parallelisiert) durchstrahlt wird, dient ein Metallröhrchen, das entsprechend der Abb. 2 angeschliffen und mit Glasfenstern versehen ist, die im Winkel von 45° zueinander stehen. Sie faßt 0,1 ml Lösung und ist von reinem Lösungsmittel umgeben. Am Brechungsgesetz läßt sich zeigen, daß unter

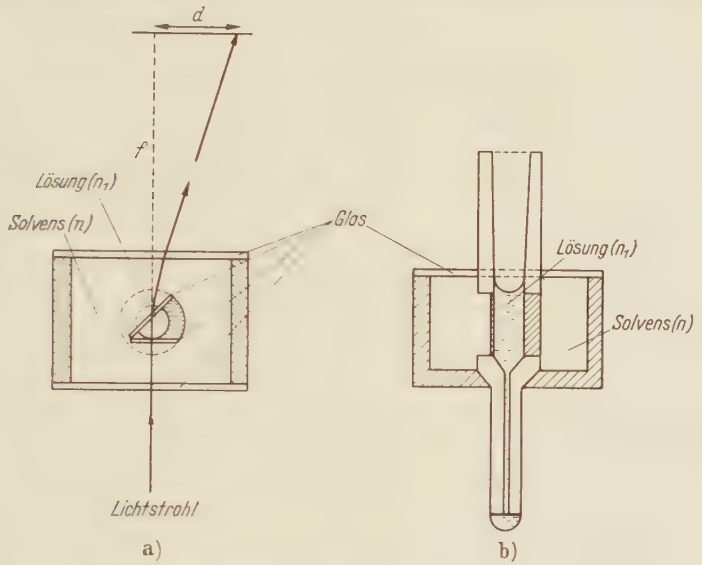


Abb. 2. Meßzelle nach McCormick a) in Aufsicht; b) von der Seite gesehen.

diesen Umständen für kleine Ablenkungen d (dann ist $\sin \sim \tan g$), im Fokusabstand f einer Sammellinse hinter der Zelle und mittels Mikrometerobjektiv auf $\pm$ 0,01 mm abgelesen, die Beziehung $d/f = n_1 - n$ gilt, d. h. die Differenz der Brechungsindices der Lösung und des Lösungsmittels ist dann nur vom Verhältnis $d : f$ abhängig. f muß nur gegenüber d hinreichend groß sein, z. B. 1000 mm. Die Differenz kann dann mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ ermittelt werden.

Bei der Trennung von Methyl-Siliconöl in Polyesterlösung an Aluminiumoxyd werden z. B. bei Elution mit Benzol noch 4 mg in 0,4%iger Lösung nachweisbar, die ultrarotspektroskopisch identifiziert werden können[2]. K. Cruse.

Papierchromatographie. Die Handhabung und Trennschärfe der *Streifenpapierchromatographie bei Serienuntersuchungen von Aminosäuregemischen* wird nach W. Matthias[3] erleichtert bzw. verbessert, wenn die Vorteile der gewöhnlichen Papierchromatographie mit denen der Rundfilterchromatographie kombiniert werden: Ein Papierbogen von 40 × 28 cm Größe wird hierzu so zugeschnitten, daß

[1] Analyst (London) **78**, 562—564 (1953). Imperial Chemical Industries Ltd., Slough, Bucks. (England).

[2] Richards, E. R., and H. W. Thompson: J. chem. Soc. (London) **1949**, 124.

[3] Naturwissenschaften **41**, 17—18 (1954). Inst. Pflanzenzücht., Quedlinburg.

10 keilförmige Zungen entstehen, die über 2 mm breite Brücken in 10 mm breite Streifen auslaufen, wie es in Abb. 1 skizziert ist. Der Ort der Substanzaufgabe (×) sowie die Form der Zungen sind für die Bildung der Kreisbögen bei ansteigender Entwicklung von entscheidender Bedeutung. Für genauere quantitative Bestimmungen können die Papierbögen an den in der Skizze angedeuteten Grenzstellen durchschnitten sein. Zur Identifizierung können die einzelnen Streifen noch weiter zerteilt werden[1].

Eine ähnliche Methodik, die für auf- und absteigende Entwicklung verwendbar ist, hat auch E. Schwerdtfeger[2] empfohlen. Sie ist in Abb. 2 skizziert. Sogar bei

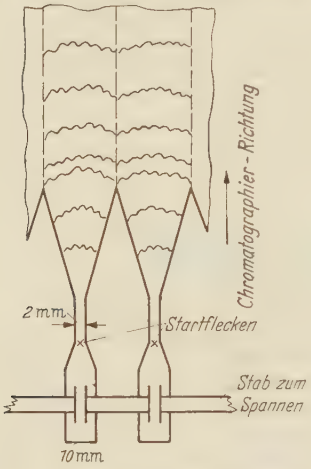


Abb. 1. Papierstreifenform zur Serienchromatographie nach Matthias.

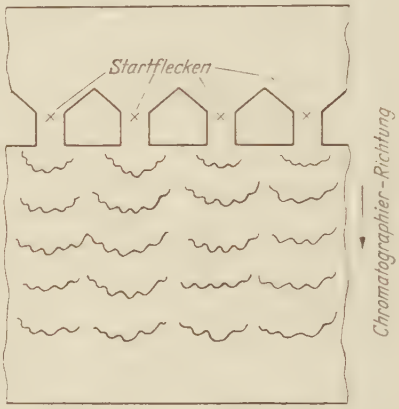


Abb. 2. Papierform zur Chromatographie nach Schwerdtfeger.

Auftragen von über 400 μg Aminosäuregemisch (Casein-Totalhydrolysat) ist die Trennung, die bei eindimensionaler üblicher Chromatographie nicht gelingt, über eine Laufstrecke von 25 cm gut. K. Cruse.

G. Venturello und A. M. Ghe[3] hatten festgestellt, daß in Ringpapierchromatogrammen, die nach dem Verfahren von Rutter erhalten wurden, sowohl die Breite der Farbzone als auch ihre durch Planimetrieren ermittelte Gesamtfläche dem Logarithmus der Ionenkonzentration linear proportional sind. C. Bergamini und W. Versorese[4] untersuchten in Anlehnung an diese Versuche auf den Ringchromatogrammen den *Zusammenhang zwischen der optischen Dichte und der Ionenkonzentration*. Die Versuche erstreckten sich auf die Kationen Ag^{+}, Tl^{+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Ba^{2+}, die in Form ihrer Nitrate angewendet wurden. Als Entwickler diente das von F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und Mitarb.[5] angegebene Lösungsmittelgemisch, bestehend aus 0,5 g Benzoylaceton, 50 ml Butanol und

[1] Auf die Verbesserung der Trennschärfe durch die Formgebung haben bereits F. Reindel und W. Hoppe, Naturwissenschaften **40**, 245 (1953); vgl. diese Z. **141**, 134 (1954) hingewiesen.

[2] Naturwissenschaften **41**, 18 (1954). Oskar-Kellner-Inst. Tierernähr., Rostock.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 261 (1952); vgl. diese Z. **141**, 131 (1954).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 328—334 (1954). Univ. Florenz.

[5] Vgl. diese Z. **136**, 279 (1952).

50 ml 0,1 Salpetersäure. 0,05 ml der Lösungen mit 5 –500 μg Metall wurden auf das Papier (Whatman Nr. 1) aufgebracht. Der Versuch wurde abgebrochen, wenn sich die Lösungsmittelfront 9,5 cm vom Ausgang entfernt hatte. Als Sprühreagenzien zur Sichtbarmachung der Ringe dienten 1%ige K_2CrO_4-Lösung für Pb^{2+}, Ag^+, Tl^+, 0,2%ige Rubeanwasserstoffsäurelösung für Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, H_2S für Cd^{2+}, 0,1%ige Rhodizonsäurelösung für Pb^{2+} und Ba^{2+}, Dimethylglyoxim für Ni^{2+}. Ag — Pb — Tl sind voneinander scharf getrennt, ebenso Cu — Cd. Folgende R_f-Werte (in Klammern) wurden festgestellt: Pb^{2+} (0,16), Ag^+ (0,24), Cu^{2+} (0,32), Cd^{2+} (0,21), Co^{2+} (0,20), Ni^{2+} (0,20), Tl^+ (0,18). Für die Messungen der optischen Dichte im direkten Licht wurden die Papiere mit Anisol oder einer Mischung von Paraffinöl und α-Bromnaphthalin durchsichtig gemacht. Die Ablesungen erfolgten in den Ringen in Abständen von 1 mm längs der orthogonalen Durchmesser. In jedem Ring steigt die optische Dichte zu einem Maximum an, das an der äußeren Zone des Ringes liegt, um dann wieder auf den Ausgangswert (Null) abzusinken. Die von den Kurven der optischen Dichte und der Abszissenachse eingeschlossene Fläche in Quadratzentimeter wird als gesamte optische Dichte bezeichnet. Diese erwies sich in allen Fällen als linear abhängig von der Konzentration der Metall-Ionen in den Salzlösungen. H. Kurtenacker.

Die Chemie der spezifischen, selektiven und empfindlichen Reaktionen und ihre Aufgabe sind von F. Feigl[1] in einer Übersicht skizziert. Es wird betont, daß das Wort Mikrochemie irreführend ist, daß es bloß mikro- oder makrochemische Arbeitsweisen gäbe. Ebenso werden andere Begriffe wie Selektivität, Spezifität, Grenzkonzentration und ihr Verhältnis, Maskierung usw. noch einmal in ihrer Bedeutung für mikroanalytische Nachweisverfahren besprochen und Ausblicke gezeigt, wo mikroanalytische Arbeitsmethoden zu tieferen Einblicken in allgemeinchemische Probleme geführt haben; ein besonders gutes Beispiel hierfür ist die Thermowaage. Von analytischer Bedeutung sind Schmelz- und Kryptoschmelzreaktionen; mit Hilfe der letzteren wurden einige neue Testmethoden gefunden. Entwässert man Mangansulfat in einem Tiegel, so bleibt der Rückstand beim Erhitzen bis 940° C unverändert, gibt man aber 1 Tropfen Alkalinitratlösung hinzu, trocknet ein und erhitzt dann auf etwa 400° C, so erscheint gemäß der Bildung von MnO_2 eine braune Farbe. Wendet man die empfindliche MnO_2-Benzidinreaktion an, so kann man noch geringere Mengen Nitrat nachweisen als mit Diphenylamin. Alkalichlorate und Perchlorate erzeugen ebenfalls MnO_2; statt $MnSO_4$ kann auch $CoSO_4$ benutzt werden, es entsteht dann Co_2O_3. Eine quantitative Bestimmungsmethode für Nitrate kann darauf aufgebaut werden, daß Alkalinitrat, welches mit der 4fachen Gewichtsmenge an Alkalioxalat gemischt und auf 500—600° C erhitzt wurde, quantitativ eine entsprechende Menge Carbonat erzeugt, die mit Säure titriert werden kann. Nitrit reagiert ebenso, Calciumoxalat und andere unlösliche Oxalate reagieren genau wie Alkalioxalat mit Nitraten. Von Interesse ist schließlich folgende Reaktion: Alle organischen Substanzen, auch solche, die niedrig sieden (Alkohol, Äther, Aceton, Benzol usw.), ergeben, mit Molybdäntrioxyd im Glasröhrchen erhitzt, Molybdänblau. Diese Beobachtung kann als neuer Nachweis für Kohlenstoff und kohlenstoffhaltige Substanzen dienen. Schließlich wird auf die analytische Reaktion von Umsetzungen von Festkörpern mit gelösten Stoffen verwiesen, bei denen die Oberfläche des Festkörpers der Reaktionsort ist.

Barbara Grüttner.

Analytische Bestimmungsmethoden, die auf Komplexbildung beruhen, werden von Z. G. Szabó und M. T. Beck[2] in bezug auf die Einflüsse des p_H-Wertes und

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 368—388 (1952). Laboratorio da Producão Mineral, Ministerio da Agricultura, Rio de Janeiro (Brasilien).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 103—108 (1953). Univ. Szeged (Ungarn.)

anderer Faktoren untersucht. Die mathematischen Gleichungen, die für den Verlauf der den Bestimmungen zugrunde liegenden Reaktionen maßgebend sind, werden entwickelt. An den Beispielen der colorimetrischen und acidimetrischen Bestimmung des Aluminiums und der colorimetrischen Bestimmung von Phosphor-, Wein-, Citronen- und Oxalsäure auf Grund der Entfärbung von Eisen(III)-thiocyanatlösungen bei verschiedenen p_H-Werten wird gezeigt, daß die theoretischen Entwicklungen mit dem Experiment in Einklang stehen. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. G. Denk.

Eine weitere Übersicht über die Anwendung von Metallkomplexen in der analytischen Chemie gibt N. A. Gibson[1] an Hand der Literatur, besonders auch eigener, in der Literatur bereits veröffentlichter Arbeiten. Im einzelnen werden behandelt Redoxindicatoren, Nachweis und Bestimmung von Metallen (Selektivität, Spezifität, Empfindlichkeit), analytische Anwendungen von Anionenkomplexen, Vorteile der Extraktionstechnik. H. Kurtenacker.

Analyse von Gasen. *Für die Analyse von Gasgemischen, die O_2 und CO_2 enthalten,* haben J. N. Pitts jr., D. D. de Ford und G. W. Recktenwald[2] eine billige, leicht zu bedienende und nicht zu umfangreiche Apparatur auf manometrischer Meßbasis entwickelt. Das Prinzip dieser Apparatur wird durch die schematische Abb. 1 gezeigt. R ist das Reaktionsgefäß, dessen offenes unteres Ende 1—2 cm tief in ein Gefäß mit Quecksilber eintaucht. S ist ein Dreiwegehahn, P die Gaspipette mit den Marken M_1 und M_2, die von einem Wassermantel umgeben ist und die etwa 5 ml faßt. E ist der Expansionsraum, an diesen schließt sich das Manometerrohr an, das in einem Vakuumhahn V endet. Hinter dem Manometerrohr befindet sich ein graduierter, verschiebbarer Stab. An der mit T bezeichneten Stelle führt ein senkrecht zur Bildebene angebrachtes Rohr zu einer Injektionsspritze, die mit Quecksilber gefüllt ist und mit deren Hilfe man Quecksilber in die Apparatur hineindrückt oder abzieht. Zur Vorbereitung der Messung wird bei geöffneten Hähnen soviel Quecksilber in den Apparat gedrückt, bis der Meniskus bei M_2 steht, so daß man den Meßstab auf 0 einstellen kann. Nach Schließen des Hahns S wird das Manometer voll Quecksilber gedrückt, und nach Schließen des Hahnes V wird soviel Quecksilber abgezogen, daß das Manometer 10—20 mm fällt. Durch Öffnen von S wird die Luft aus der Pipette seitlich aus SA herausgedrückt, bei verstelltem Hahn S kann man schließlich die Luft aus R in die Pipette ziehen und von da aus SA herausdrücken. Nun führt man etwa 6 ml der Gasprobe entweder direkt oder durch SA in das Gefäß R ein und zieht dann mit Hilfe der Spritze die Probe in die Gaspipette, bis das nachfolgende Quecksilber die Marke M_1 erreicht. Man schließt nun S und komprimiert oder expandiert das Gas mit Hilfe der Spritze bis zur Marke M_2. Der zugehörige

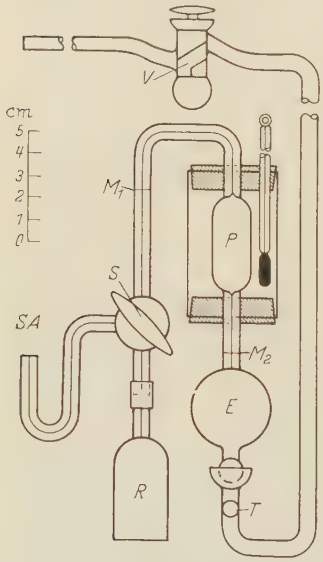


Abb. 1. Apparat zur Gasanalyse nach Pitts u. Mitarb.

[1] Rev. pure appl. Chem. **4**, 101—110 (1954). Univ. Sydney (Australien).
[2] Analyt. Chemistry **24**, 1566—1568 (1952). Northwestern Univ., Evanston, Ill.

abgelesene Druck ist p_0. Nach Zurückdrücken des Gases nach R werden mit Hilfe gebogener Glasstäbe feste Reagenzien in den Raum R eingeführt, für H_2O-Dampf P_2O_5, für CO_2 KOH und für O_2 weißer Phosphor. Nach 3—5 min war jeweils die Reaktion beendet, das Gas wurde in die Pipette gezogen und der neue Druck p_1 gemessen. Der Prozentgehalt des Gases an der zu bestimmenden Komponente ist: $\%_0 = \frac{100\,(p_0 - p_1)}{p_0}$. Die Ergebnisse von Gasanalysen mit dieser Apparatur zeigen, daß CO_2 in Gasproben von 2—6 ml mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,2% absolut bestimmt werden kann. Der Gehalt der Luft an O_2 wurde mit $\pm$ 0,1% Fehler bestimmt. In Gasgemischen, die 1,3—3,6% enthielten, betrug der Fehler 0,1% absolut.

Barbara Grüttner.

D. D. Williams, C. H. Blachly und R. R. Miller[1] entwickeln eine *Bestimmungsmethode von Sauerstoffspuren in Gasen* durch absorptiometrische Messungen des Sauerstoff-Pyrogallolkomplexes. *Ausführung.* Die chemischen Reaktionen und die Absorptionsmessungen werden in der in Abb. 2 dargestellten Apparatur durchgeführt. Der Inhalt des Gefäßes A soll etwa 1 l betragen und geeicht sein. Der Ansatz B soll genau in das benutzte Photometer passen. 2,5 g festes Natrium- oder Kaliumhydroxyd wird durch den Stutzen D in den Kolben A gegeben, mit dem Hahnstück EF verschlossen und der Kolben über I evakuiert, indem man gleichzeitig durch Fächeln mit einer Flamme die letzten Gasreste entfernt. Jetzt wird der Kolben C aufgesetzt, 25 ml 4%ige wäßrige, frisch bereitete Pyrogallollösung hineingegeben und die Lösung mit einer Wasserstrahlpumpe entlüftet. Dann wird durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes E die Reagenslösung bis auf einen Rest von 0,5 ml in den Kolben A gelassen. Die Alkali-Pyrogallollösung soll nahezu wasserklar sein. Die Apparatur wird nach dem Lösen der Verbindungen bei I und F in ein Wasserbad von genau 70° C getaucht und in Zwischenräumen von 15 min die Absorption bei 420 mμ gemessen, bis konstante Ablesungen erzielt werden. In der Regel genügen zwei Ablesungen für die Blindprobe. Wenn die Blindprobe konstant ist, wird die Apparatur durch das T-Stück M wieder angeschlossen. Jetzt wird eine definierte Gasmenge in den Kolben gelassen, die Apparatur wieder in das Wasserbad getaucht und mehrere Ablesungen in regelmäßigen Abständen durchgeführt, bis die Werte konstant sind. Die Eichung erfolgt durch Zugabe von steigenden, gemessenen Luftmengen unter den gleichen Bedingungen. Der Meßbereich liegt zwischen 0 und 700 μg Sauerstoff. Das Lambert-Beersche Gesetz wird erfüllt. Es können mit dieser Methode Sauerstoffbestimmungen in Wasserstoff, Stickstoff, Helium und Argon durchgeführt werden, Kohlendioxyd und andere saure Gase können nicht untersucht werden, da sie große Mengen der Natronlauge binden würden. — (Die Verbindungen J, K, L dienen nur zur Kalibrierung der Apparatur.)

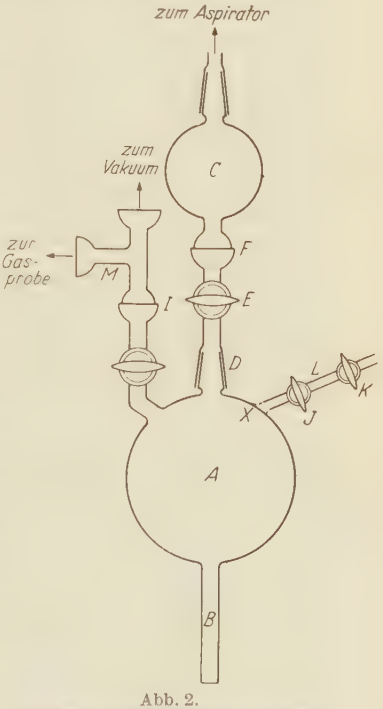


Abb. 2.
Apparat zur Bestimmung von Sauerstoffspuren nach Williams u. Mitarb.

H. Pohl.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1819—1821 (1952). Naval Res. Lab., Washington.

F. M. Rapoport[1] hat eine *Methode zur quantitativen Bestimmung von CS_2, Thiophen und COS in Gasen* ausgearbeitet, welche auf der selektiven Löslichkeit der Stoffe in verschiedenen Absorptionslösungen beruht. Die Methode wurde überprüft mit einem künstlichen Gasgemisch, bestehend aus 220 mg/m³ CS_2, 200—300 mg/m³ COS und 140 mg/m³ Thiophen. Die Genauigkeit der Bestimmung von CS_2 und COS beträgt 5%, von Thiophen 1%. Das zu untersuchende Gas wird in drei Teile geteilt. Im ersten Teil wird der Gehalt des gesamten organischen Schwefels ermittelt (I), im zweiten der Gehalt an organischem Schwefel nach Wäsche mit 93%iger Schwefelsäure (II) und im dritten der Gehalt des organischen Schwefels nach Wäsche mit 93%iger Schwefelsäure und Spindelöl (III). Das Gas wird mit einer Geschwindigkeit von 12 l/Std durch die Waschflüssigkeit geleitet. Die Temperatur des Öles zur Absorption von CS_2 muß unter —5° C liegen. Der Thiophengehalt errechnet sich aus der Differenz I—II, der CS_2-Gehalt aus II—III, während III den Gehalt an COS gibt.

A. Trofimow.

Über Anwendungen der Thiosalze in der Analyse berichten I. K. Taimni und R. P. Agarwal in einer Reihe von Abhandlungen. *Im Laufe der qualitativen Analyse* ist es vorteilhaft[2], die Metalle *Platin, Molybdän und Arsen (V)*, die mit H_2S in saurer Lösung unvollständig fallen, durch Zugabe einer konz. Ammoniumsulfidlösung in die löslichen Thiosalze überzuführen. Nach dem Ansäuern fallen dann die Sulfide quantitativ aus. Diese Methode läßt sich auch auf *Vanadin* ausdehnen, wenn man die saure Lösung vor der Behandlung mit Ammoniumsulfid mit Wasserstoffperoxyd versetzt. Der Überschuß an Wasserstoffperoxyd darf nicht verkocht werden, weil sonst das Vanadin bei der Behandlung mit Ammoniumsulfid zum Teil reduziert wird und nicht quantitativ ausfällt. Die anderen Metalle der Arsengruppe: Cu, Se, Te, Sb und Sn^{IV} werden bei dieser Methode ebenfalls quantitativ gefällt.

Barbara Grüttner.

Trennungsgang für die qualitative Analyse unter Verwendung von Ammoniumsulfid als Gruppenreagens[3]. Das Reagens wird durch Sättigen einer wäßrigen Ammoniaklösung mit H_2S erhalten. Durch eine Schicht von Paraffinöl wird es vor Oxydation geschützt. — Die Analysensubstanz wird in konz. Salz- oder Salpetersäure gelöst, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen; mit Bromwasser werden Zinn und Thallium oxydiert und dann wird filtriert. Der Rückstand wird in üblicher Weise untersucht und aufgeschlossen. Zu den vereinigten Filtraten gibt man Ammoniumsulfidlösung bis zur alkalischen Reaktion. In der Lösung befinden sich außer den Thiosalzen noch die Alkali- und Erdalkalisalze. Durch Kochen mit soviel konz. Salzsäure, daß die Lösung daran etwa 6 n ist, scheiden sich die Sulfide von As, Se, Te, Mo, Pt, Au und V ab, während Sb und Sn in Lösung gehen. Das Filtrat wird mit so viel Ammoniumsulfidlösung versetzt, daß sich die zunächst ausgefallenen Sulfide von Sb und Sn wieder lösen. Mit verdünnter Salzsäure werden dann diese Sulfide endgültig gefällt. Der gleich anfangs erhaltene Niederschlag, der die in $(NH_4)_2S$ unlöslichen Sulfide und Hydroxyde enthält, wird mit kalter 1 n Salzsäure behandelt, wobei die Sulfide von Tl, Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, Co und Ni ungelöst bleiben. Durch Kochen mit Natronlauge, Na_2O_2 und Sodalösung werden im Filtrat Fe, Ti, Zr, Ce und Th und, wenn störende Säuren anwesend waren, auch die Erdalkalien abgeschieden. Der Niederschlag wird in möglichst wenig konz. Salzsäure gelöst, die Lösung so stark verdünnt, daß sie etwa

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 560—565 (1950) [Russisch].

[2] I. K. Taimni und R. P. Agarwal: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 116—120 (1953). Univ. Allahabad (Indien).

[3] I. K. Taimni und R. P. Agarwal: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 208—215; 216—222 (1953).

0,5 n an HCl ist (Methylviolett); dann werden mit Oxalsäure Ce und Th ausgefällt. — Die Trennung der Elemente innerhalb der einzelnen Gruppen wird zum größten Teil nach bekannten Verfahren ausgeführt: — Die in konz. Salzsäure unlöslichen Sulfide der Thiosalzgruppe werden in Königswasser gelöst; mit KCl kristallisiert aus der Lösung K_2PtCl_6 aus. Im Filtrat wird NH_4MgAsO_4 abgeschieden, dann mit Oxalsäure Gold und mit Na_2SO_3 in 7 n Salzsäure Selen reduziert. Aus verdünnter salzsaurer Lösung erhält man unter Zusatz von KJ mit Na_2SO_3 das Tellur, im Filtrat können dann Mo und V nachgewiesen werden. — Die Lösung, die Sb, Sn und die Alkalien und Erdalkalien enthält, wird mit H_2O_2 und überschüssiger konz. Ammoniumsulfidlösung versetzt und anschließend werden mit verdünnter Salzsäure Sb, Sn und V abgeschieden. Im Filtrat können die Alkalien und Erdalkalien in üblicher Weise getrennt und nachgewiesen werden. — Der Sulfidniederschlag der Kupfergruppe, der auch NiS und CoS enthält, wird mit HNO_3 (1:2) gekocht, wobei HgS ungelöst bleibt. Nachdem im Filtrat $PbSO_4$ abgeschieden ist, wird mit Natriumsulfit Tl^{III} zu Tl^{I} reduziert, mit Ammoniak $Bi(OH)_3$ gefällt, in salzsaurer Lösung mit Bromwasser Tl^{I} wieder zu Tl^{III} oxydiert und mit Ammoniak als $Tl(OH)_3$ niedergeschlagen. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird im Filtrat mit Natriumthiosulfat CuS gefällt und in der Lösung nach dem Wegkochen von SO_2 mit Ammoniumcarbonat $CdCO_3$. Ni und Co bleiben gelöst. — Die Lösung, welche Cr, U, Al und Be enthält, wird in bekannter Weise bearbeitet. — Die Lösung mit Mn, Fe, Ti, Zr, Tl und eventuell Erdalkalien wird mit konz. Salpetersäure zur Trockne gebracht, der Rückstand mit konz. Salpetersäure und $KClO_3$ gekocht, wobei MnO_2 zurückbleibt. Enthalt die Analysensubstanz Phosphorsäure, so wird sie nun mit $FeCl_3$ und Acetat entfernt. Aus der phosphatfreien Losung können mit Ammoniak Fe, Ti, Zr und Tl gefällt werden; die Erdalkalien bleiben gelöst. G. Denk.

Gravimetrische Bestimmung von Arsen(V), Selen(IV) und Tellur(IV)[1]. Die benotigte Alkalisulfidlosung wird jedesmal frisch durch Sättigen von 2 n NaOH- oder 5 n NH_3-Losung mit gereinigtem H_2S bei Temperaturen unter 10° C hergestellt. Vor Gebrauch prüft man durch Ansäuern auf die Abwesenheit von freiem Schwefel. *Bestimmung von Arsen(V).* Eine Arsenatlösung (entsprechend 35—130 mg As) wird mit überschüssiger Sulfidlösung behandelt (auf 50 mg As 10 ml Sulfidlösung), dann säuert man mit konz. Salzsäure an, so daß die Lösung 6 n an freier Säure ist. Man erhitzt zum Sieden, läßt 10 min stehen und filtriert durch einen Filtertiegel, wäscht mit Wasser und Alkohol und trocknet ½ Std bei 100—110° C im Trockenschrank oder nach dem Spülen mit Äther im Vakuumexsiccator. Die erhaltenen Ergebnisse sind gut, die Methode geht rascher als die sonst für As^V übliche. *Bestimmung von Tellur(IV) und Selen(IV).* Für Te (64—128 mg) wendet man 10 ml Sulfidlösung/50 mg Te und für Se (24—60 mg) 5 ml Sulfidlösung/50 mg Se an. Man säuert mit 2 n Salzsäure an, bis die Lösung n an HCl ist; bei der Bestimmung von Selen gibt man die Säure in einem Guß hinzu, da sich sonst ein Gemisch von Se und S ausscheidet. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und ½ Std im Trockenschrank bei 100—110° C getrocknet. Die Niederschläge von SeS_2 und TeS_2 dürfen nicht mit Schwefelkohlenstoff oder Alkohol und Äther gewaschen werden, da sie hierbei durch Zersetzung Gewichtsverminderung erleiden. Die erhaltenen Ergebnisse sind gut, für Tellur gibt diese Methode genauere Resultate als die sonst übliche Reduktion durch SO_2. Barbara Grüttner.

Zur Bestimmung von Molybdän und Zinn[2] werden die ausgeschiedenen Sulfide mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet;

[1] I. K. Taimni und R. P. Agarwal: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 121—128 (1953).

[2] I. K. Taimni u. R. P. Agarwal: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 203–207 (1953).

sie haben dann die Zusammensetzung $MoS_3 \cdot 2\,H_2O$ bzw. $SnS_2 \cdot 2\,H_2O$. – Ausführung: *Bestimmung von Molybdän.* Die Lösung wird für je 50 mg Mo mit 15 ml einer 15 n Ammoniumsulfid- oder 2 n Natriumsulfidlösung versetzt, dann mit einem Überschuß verdünnter Salzsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt und durch Glasfiltertiegel G 4 filtriert. Hierauf wird mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, 15 min mit der Wasserstrahlpumpe trocken gesaugt und $^1/_2$ Std im Vakuumexsiccator getrocknet. — *Für die Analyse von Zinn* wird zu einer $SnCl_4$-Lösung so viel Ammoniak gegeben, daß sich eben ein weißer Niederschlag auszuscheiden beginnt. Dann gibt man für je 50 mg Sn etwa 15 ml 2 n Natriumsulfidlösung hinzu und zersetzt die gelbe Lösung mit 2—3 n Essigsäure. Das ausgeschiedene Zinn(IV)-sulfid wird nach 10 min filtriert und dann wie das Molybdänsulfid weiterbehandelt.

G. Denk.

Bestimmung von Gold, Platin und Antimon[1]. Man versetzt die Lösung von Goldchlorid, Platinchlorid oder Kaliumantimonyltartrat mit einem Überschuß an 2 n Natriumsulfidlösung (etwa 20—25 ml je 50 mg Metall), fügt für Au oder Sb einen kleinen Überschuß an 2 n Salzsäure, für Pt soviel konz. Salzsäure zu, daß die Lösung wenigstens 6 n salzsauer wird, kocht kurz auf, läßt den Sulfidniederschlag absitzen, filtriert Au_2S_3 und Sb_2S_3 durch einen Glasfiltertiegel, wäscht Au_2S_3 nacheinander mit heißem Wasser, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Äther, Sb_2S_3 nur mit heißem Wasser, trocknet $^1/_2$ Std bei 105—110° C und wägt als Au_2S_3 bzw. Sb_2S_3. Der Platinsulfidniederschlag wird durch ein Papierfilter filtriert, mit heißem Wasser chlorfrei gewaschen, über einem Méker-Brenner $^1/_2$ Std geglüht und als Metall gewogen. Die Resultate sind auf wenige Zehntel Prozente genau.

H. Kurtenacker.

Über Anwendungen von Perjodat als oxydimetrischem Reagens[2] in der Maßanalyse berichten V. S. Syrokomskij und S. I. Melamed[3]. Als Indicator dient Diphenylamin. Die perjodatometrische Methode wurde angewandt zur Bestimmung von *Eisen*, *Antimon* und *Arsen*, wobei gut übereinstimmende Resultate erzielt wurden. *Bestimmung von Eisen in reinen Salzlösungen.* Man versetzt 25 ml Analysenlösung mit 25 ml 2 n Schwefelsäure, 2 ml konz. Phosphorsäure und 2 Tropfen frisch zubereiteter 1%iger Diphenylaminlösung in konz. Schwefelsäure und titriert mit 0,02 n Kaliumperjodatlösung bis zur beständigen Blaufärbung. — *Bestimmung von Eisen in Eisenerzen.* Die bei 105—110° C getrocknete Erzeinwaage wird mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet und durch Erwärmen in 10 ml konz. Salzsäure gelöst. Man verdünnt mit 30—50 ml Wasser, überführt in einen 250 ml-Meßkolben und verdünnt bis zur Marke. Ein aliquoter Teil der Lösung (25 ml) wird mit Cadmiumreduktor reduziert und mit 0,02 n Perjodatlösung in Gegenwart von Phosphorsäure und Diphenylamin als Indicator titriert. Die Eisenbestimmung wird durch verdünnte Salzsäure nicht gestört. – *Die Bestimmung von Antimon* ist abhängig von der Acidität der Lösung und der Antimonkonzentration in der Lösung. Die zu untersuchende Lösung, mit einem Gehalt von 5—30 mg Antimon, wird mit der 4—5fachen Menge Wasser verdünnt, danach werden 1—2 Tropfen 0,02 n Eisenammoniumsulfatlösung und 1—2 Tropfen 1%ige Diphenylaminlösung zugegeben. Man titriert mit 0,02 n Perjodatlösung bis zur Blaufärbung. — *Bestimmung von Arsen.* 5—30 ml etwa 0,02 n Natriumarsenitlösung werden mit der 4—5fachen Menge Wasser verdünnt, mit 2 Tropfen 0,02 n Eisenammoniumsulfatlösung, 1—2

[1] I. K. Taimni und R. P. Agarwal: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 312—316 (1954).

[2] Über Perjodat als Reagens vgl. auch diese Z. **142**, 67 (1954).

[3] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 273—277 (1950) [Russisch].

Tropfen Diphenylaminlösung und 1—2 Tropfen Methylorange versetzt. Die Lösung muß schwachgelb gefärbt sein. Man titriert mit 0,02 n Perjodatlösung.

A. Trofimow.

Reduktionen mit Quecksilber oder Quecksilber(I)-salz. *Die Gleichgewichte im System Hg $Hg_2(SCN)_2$ $Hg(SCN)_4$* wurden von F. Burriel und F. Lucena[1] untersucht. Man kann die Änderungen der Redoxpotentiale Hg Hg_2^{++} bzw. Hg/Hg^{++} durch Rhodanid zur Durchführung verschiedener analytischer Bestimmungen benutzen, so zur Bestimmung von einwertigem Quecksilber, dreiwertigem Eisen (vgl. das folgende Referat) und von zweiwertigem Kupfer[2]. Irmgard Schweitzer.

Von der Erhöhung der reduzierenden Wirkung von metallischem Quecksilber bei Gegenwart komplexbildender Ionen handelt auch ein Bericht von F. Burriel-Martí, F. Lucena-Conde und S. Bolle-Taccheo[3]. Es ist bekannt, daß man mit Hg bei Gegenwart von Salzsäure z. B. Eisen- oder Vanadat-Ionen quantitativ reduzieren kann. Da aber das dabei ausfallende Hg_2Cl_2 stört, versuchten Verf. die Reduktion bei Anwesenheit von Rhodanid oder Cyanid durchzuführen. — a) Wenn genügend SCN^- vorhanden ist, entsteht nach $Hg + 4\,SCN^- = [Hg(SCN)_4]^{2-} + 2\,e$ eine losliche Komplexverbindung. Die reduzierende Wirkung des Quecksilbers in Gegenwart von Rhodanid ist etwa gleich der in Gegenwart von Salzsäure und weitgehend unabhängig vom p_H-Wert. So wird Fe^{III} auch bei Gegenwart von Luft in wenigen Sekunden zu Fe^{II} reduziert. Fe^{II} kann dann in üblicher Weise titriert werden, wobei man durch Zugabe von Hg^{2+} die SCN^--Ionen maskiert. Auch Cu^{2+} und $[Fe(CN)_6]^{3-}$ werden reduziert, ebenso Vanadat und Molybdat, aber nur in saurer Lösung. — *Ausführung der Eisenbestimmung.* Zur Lösung, die in 100 ml höchstens 70 mg Fe enthalten soll, gibt man 5 ml konz. Schwefelsäure, 5 ml m Kaliumrhodanidlösung und etwa 10 ml Quecksilber. Man rührt, bis die Lösung farblos geworden ist, dekantiert vom Quecksilber und wascht mit verd. Schwefelsäure. Durch Zusatz von CCl_4 kann die Trennung vom Hg erleichtert werden. Die Lösung wird mit 5 ml m Quecksilbersulfatlösung und 5 ml Phosphorsäure (D 1,42) versetzt und mit Dichromat- oder Cer(IV)-sulfatlösung titriert. Molybdat, Vanadat und Cu^{2+} stören, Salzsäure stört nur, wenn ihre Konzentration größer als 0,1 n ist. — Die Methode eignet sich auch für den Halbmikromaßstab. — b) Ähnlich reduzierend wirkt Quecksilber bei Gegenwart von Cyanid. Z. B. wird Luftsauerstoff zu H_2O_2, MnO_2 zu Mn^{2+}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ in wenigen Sekunden zu $[Fe(CN)_6]^{4-}$ reduziert; das Verfahren ist daher zur *Bestimmung von Cyanoferrat (III)* geeignet: 50 ml einer Lösung von $[Fe(CN)_6]^{3-}$ und KCN werden mit 100 g Hg gerührt, bis die Lösung farblos geworden ist. Man dekantiert, kocht einige Minuten, läßt abkühlen, säuert mit 6 ml 10 n Schwefelsäure an und titriert mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung. Als empirische Korrektur muß von der verbrauchten Menge Cer(IV)-sulfatlösung 0,1 ml abgezogen werden.

G. Denk.

Quecksilber(I)-salz als reduktometrisches Reagenz in alkalischer Lösung. In Gegenwart von Jodid als Komplexbildner hat einwertiges Quecksilber auch in alkalischer Lösung stark reduzierende Eigenschaften und kann nach F. Burriel-Martí, F. Lucena-Conde und S. Arribas-Jimeno[4] zur *Bestimmung von Cyano-*

[1] Inform. Quím. analít. **6**, 1—5 (1952). Lab. Quím. Anal., C.S.I.C. Madrid.

[2] Vgl. F. Burriel-Martí u. F. Lucena-Conde: An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **47**, 257 (1951); vgl. diese Z. **138**, 119 (1953).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 293—304 (1953). Fac. Science und High Counc. Scient. Res., Madrid (Spanien).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 301—309 (1954). Univ. und High Council Scientif. Res., Madrid (Spanien).

ferrat(III) angewendet werden, wobei man potentiometrisch oder visuell (mit Bariumdiphenylaminsulfonat als Indicator) titrieren kann. Die Resultate sind auf wenige Zehntel Prozent genau. Die Quecksilber(I)-Lösung soll möglichst schwach sauer sein. Am besten eignet sich deshalb die hydrolytisch wenig gespaltene Perchloratlösung. Sie ist luftbeständig, Luftausschluß ist auch während der Titration nicht notwendig. Chlorid, Nitrat und Sulfat stören in Konzentrationen bis zu 5% nicht. Oxydierend oder reduzierend wirkende Anionen müssen abwesend sein. Die folgende Arbeitsvorschrift enthält die optimalen Titrationsbedingungen: Man versetzt die kalte (höchstens 30° C warme) Cyanoferrat(III)-lösung mit 25 ml 4 n Natronlauge, verdünnt mit Wasser auf 100 ml, fügt 40 ml m Kaliumjodidlösung und 4 Tr. oxydierte Diphenylaminsulfonatlösung nach H. H. Willard und Ph. Young[1] zu und titriert sofort mit Quecksilber(I)-perchloratlösung bis zum Farbumschlag von rot auf farblos. In der Nähe des Endpunktes muß man langsam titrieren. Bei potentiometrischer Titration wird eine scharfe Potentialänderung von 100 mV beobachtet. — Die *0,1 n Quecksilber(I)-perchloratlösung* wird hergestellt, indem man das Gemisch von 26 g HgO, 30 ml Perchlorsäure (D 1,5), 30 g metallischem Quecksilber und 50 ml Wasser bis zur Auflösung des Quecksilberoxydes erwärmt, dann filtriert und auf 2000 ml verdünnt.

H. Kurtenacker.

Über die Instabilität der Diäthyldithiocarbaminsäure bei niedrigem p_H-Wert berichtet A. E. Martin[2]. Nach seinen Versuchen erhält man beim Ausschütteln von Kupfer als Komplex der Diäthyldithiocarbaminsäure mit Chloroform bei p_H-Werten von 1 bis 6 stark streuende Werte. Eingehende Untersuchungen zeigten, daß bei niedrigen p_H-Werten, schon während der kurzen Zeit des Ausschüttelns (etwa 1 min), wesentliche Mengen des Reagenses und der Kupferkomplexverbindung zersetzt werden, während bei p_H-Werten von 5 bis 6 sich erst nach 30 min eine stärkere Zersetzung bemerkbar macht. Da die Extraktion des Kupfers meist in ammoniakalischer Lösung bei einem p_H-Wert von etwa 9,5 erfolgt, ist hier keine Störung zu befürchten, wohl aber bei den Metallen, die auch in saurer Lösung extrahiert werden können, z. B. Cd, Bi, Pb, Ni. In solchen Fällen muß das Ausschütteln möglichst schnell und mit einem großen Überschuß an Reagens vorgenommen werden.

G. Denk.

Als Puffersubstanzen für p_H-Bereiche zwischen 6 und 12 schlagen H. Thies und G. Kalisch[3] die *Chloride und Phosphate von Mono- und Triäthanolamin* vor. Diese Salze haben vor anderen bekannten Puffern besonders in Kohlenhydratlösungen Vorteile, da z. B. der Borsäure-Laugepuffer in diesen Lösungen nicht anwendbar ist. Die Herstellung der neuen Puffersalze wird beschrieben. Als Stammlösungen dienen 0,1 n Lösungen der Salze und 0,1 n Natronlauge bzw. 0,1 n Salzsäure. Die Pufferbereiche sind für Monoäthanolaminhydrochlorid p_H 8—11, für Triäthanolaminhydrochlorid p_H 6,5—9,5, für eine Mischung aus gleichen Teilen Mono- und Triäthanolaminhydrochlorid p_H 6,5—11, für sekundäres Monoäthanolaminphosphat p_H 5,5—12,8, für primäres Triäthanolaminphosphat p_H 5,5—8,6, für eine Mischung aus 2 Teilen Mono- und 1 Teil Triäthanolaminphosphat p_H 5,5—12,8. Die letzte Mischung besitzt über fast den ganzen Bereich eine nahezu konstante Pufferungskapazität.

H. Kurtenacker.

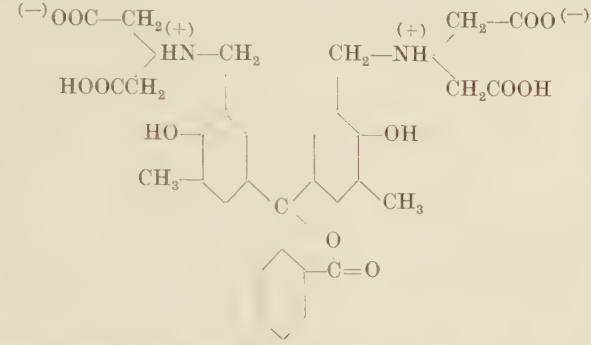
---

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **5**, 158 (1933); vgl. diese Z. **104**, 135 (1936).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1260—1261 (1953). Plant and Soils Lab., Brisbane (Australien).

[3] Biochem. Z. **324**, 485—494 (1953). Univ. München.

Indicatoren. *Ein neuer, auf Erdalkali-Ionen ansprechender Indicator* wird von G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach[1] beschrieben. Er ist ein Kondensationsprodukt von Kresolphthalein mit Formaldehyd und Iminodiessigsäure von der Formel



Die Herstellung des Stoffes wird genau beschrieben. Die Lösung des Phthaleinkomplexonats ist unterhalb p_H 6,5 farblos, beginnt zwischen p_H 7 und 8 leicht rosa zu werden und wird oberhalb p_H 11 kräftig rot. Der Indicator ist bei der komplexometrischen Ca- und Mg-Bestimmung gegen Schwermetallspuren weniger empfindlich als Eriochromschwarz T. Der Erdalkali-Phthaleinkomplex ist tiefrot gefärbt. Man titriert in einem p_H-Bereich, in dem der metallsalzfreie Stoff nur leicht rosa gefärbt ist. Dieses Rosa kann man in der austitrierten Lösung mit einer kleinen Menge Methylrot und Diamingrün B verdecken und dadurch den Farbumschlag verschärfen. Wenn man in Gegenwart von 30—50% Alkohol arbeitet (nur für die Ba-, Sr- oder SO_4^{2-}-Bestimmung anwendbar), tritt die rosa Farbe gar nicht auf. — *Indicatorlösung.* Man löst 0,1 g Phthaleinkomplexon, 0,005 g Methylrot und 0,05 g Diamingrün B in einigen Tropfen konz. NH_3-Lösung und füllt mit Wasser auf 100 ml auf. Die Lösung ist etwa 1 Woche haltbar. — *Ca- oder Mg-Bestimmung.* Man versetzt 100 ml der neutralen Probelösung, die 10^{-2} bis 10^{-4} g-Atome Ca oder Mg im Liter enthalten soll, mit 5 ml konz. NH_3-Lösung, einigen Tropfen NH_4Cl-Lösung und 0,2 ml Indicatorlösung und titriert mit 0,1 n Komplexon III-lösung bis zum plötzlichen Intensitätsabfall der Färbung. Die Entfärbung erfolgt bei der Ca-Titration so scharf, daß man leicht eine relative Genauigkeit von 0,1% des anwesenden Ca erreicht. Der Endpunkt der Mg-Titration ist weniger scharf zu erkennen. — *Ba- oder Sr-Bestimmung.* Der p_H-Wert der Lösung darf nicht viel unter p_H 11 liegen, da die Farbintensität des Metall-Phthaleinkomplexes mit sinkendem p_H-Wert rasch zurückgeht. 100 ml der neutralen Probelösung, die keine oder nur wenig NH_4-Salze enthalten soll, werden mit 5—10 ml konz. NH_3-Lösung und 0,3—0,4 ml Indicatorlösung bis zum raschen Abfall der Farbintensität titriert. Nun setzt man Alkohol zu und titriert die schwach grünlich gewordene Lösung mit 0,1 m $BaCl_2$-Lösung bis zur ersten Rötung zurück, die sehr scharf zu erkennen ist. Der Titrationsfehler beträgt etwa 0,2—0,3%. — *Sulfat-Bestimmung.* Man versetzt die Probelösung in der Siedehitze mit einem kleinen Überschuß an eingestellter $BaCl_2$-Lösung. Nach dem Abkühlen titriert man den Bariumüberschuß wie vorstehend angegeben zurück. Fremdsalze, z. B. K-Salze, verursachen Fehler. Man entfernt die störenden Kationen vor der Analyse durch Ionenaustauscher.

H. Kurtenacker.

[1] Helv. chim. Acta **37**, 113—120 (1954). Univ. Zürich und Graz und Lab. d. CIBA, A.G., Basel.

Über neue Anwendungen von Dithizon als Extraktionsindicator in der Maßanalyse[1] berichtet A. G. Karabaš[2]. Man bringt einen aliquoten Teil der wäßrigen Analysenlösung in ein 20- oder 50 ml-Reagensglas, gibt 1/20—1/10 des Volumens 0,0001 oder 0,00005 molare Dithizonlösung in CCl_4 (oder $CHCl_3$ bzw. C_6H_6) zu und titriert bei Zimmertemperatur mit Reagenslösung. Der Titrationsendpunkt ist erkennbar an der deutlichen Farbänderung des Dithizons in der CCl_4-Schicht. Die Titrationsdauer beträgt 5—7 min. — 1. *Bestimmung von Ag^+-Ion.* a) *Durch Titration mit J^--Ion.* Die Titration mit 0,01—0,001 n KJ-Lösung wird in schwefelsaurer Lösung bei optimaler Acidität von 3—4 n Schwefelsäure durchgeführt. Die Dithizonlösung zeigt im Äquivalenzpunkt schon bei Zugabe von 0,01 ml 0,002 molarer KJ-Lösung eine sehr deutliche Farbänderung von kanariengelb nach smaragdgrün. b) Statt mit Jod-Ion kann die Ag-Titration auch mit Bromid- oder Rhodanid-Ion erfolgen, im ersten Fall am besten in 4 n, im zweiten Fall in 5—6 n schwefelsaurer Lösung. — 2. *Die Bestimmung von J^-, Br^- und SCN^--Ionen* erfolgt durch Titration mit Ag^+-Lösung bei den unter 1. angegebenen Bedingungen. — 3. *Zur Bestimmung von Cl^--Ionen* versetzt man mit einem Überschuß an $AgNO_3$-Lösung, filtriert und titriert im Filtrat mit KJ-Lösung zurück. — 4. *Bestimmung von CN^--Ionen.* a) *Titration in schwach alkalischer Lösung* (0,3—0,6 n Ammoniak oder 0,1—0,2 n Natronlauge) mit Silbernitrat in Gegenwart von 0,01%iger Dithizonlösung in CCl_4 als Indicator. Im Äquivalenzpunkt verfärbt sich die wäßrige Schicht von schwachgelb in rotrosa, die gelbgefärbte CCl_4-Schicht wird violettrot. Die Farbänderung der Indicatorschicht ist bei weiterer Zugabe von 0,02 ml 0,025 n Silbernitratlösung sehr deutlich, auf der Oberfläche der CCl_4-Schicht schwimmt ein voluminöser rotvioletter Niederschlag von Silberdithizonat. In gleicher Weise erfolgt die Titration von *Silber mit Cyanidlösung.* Im Äquivalenzpunkt färbt sich die schwachgelbe Chloroformschicht kanariengelb. b) *Titration in Gegenwart von Bleidithizonat in Chloroform als Indicator.* Man gibt zu einer schwach alkalischen (0,3—0,6 n NH_4OH)-Lösung von Cyanid 1 Tropfen einer 0,025 molaren Bleinitratlösung und 1—2 ml 0,01%ige Dithizonlösung in Chloroform. Im Äquivalenzpunkt färbt sich die karminrote Schicht kanariengelb. Geringe Mengen von Zink (im Molverhältnis $ZnSO_4$:KCN = 1:5) stören die Titration nicht, ebensowenig stört Cyanoferrat(II). Die Methode gibt gut übereinstimmende Resultate mit derjenigen von Liebig-Denigès und ist dieser vorzuziehen. — 5. *Die Bestimmung des Hg^{++}-Ions* erfolgt durch Titration mit 0,02 bis 0,002 molarer KJ-Lösung in schwefelsaurer Lösung. Der Übergang der Färbung der Dithizonlösung in CCl_4 oder Benzol von orangegelb zu dunkelrotviolett im Äquivalenzpunkt ist sehr scharf bei einer Zugabe von 0,01—0,02 ml 0,002 molarer KJ-Lösung. — 6. *Bestimmung von Au^{+++}-Ionen.* Man titriert in 0,5—1,0 molarer, mit KCl oder NaCl gesättigter Salzsäure mit 0,01—0,002 n Natriumthiosulfatlösung in Gegenwart von 0,01%iger Dithizonlösung in CCl_4 als Indicator. Im Äquivalenzpunkt färbt sich die goldgelbe organische Schicht smaragdgrün. 7. *Bestimmung von schweren Metallen mit Sulfidlösung.* Die *Titration von Pb^{++}- und Cd^{++}-Ionen* erfolgt mit 0,01—0,005 molarer Natriumsulfidlösung in neutraler, borsäurehaltiger Lösung. Die Färbung der Indicatorschicht (Dithizonlösung in Benzol) ändert sich im Äquivalenzpunkt von hellrot nach smaragdgrün. Bei der *Titration von Bi^{+++}-Ionen* mit 0,005 molarer Natriumsulfidlösung in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat erfolgt der Indicatorumschlag von orangegelb nach smaragdgrün. *Hg^{++}- und Ag^+-Ionen* titriert man mit 0,01 molarer Natriumsulfidlösung in schwach schwefelsaurer Lösung. Der Indicatorumschlag geht von orange bzw. kanariengelb nach smaragd-

[1] Über die Verwendung des Dithizonindicators vgl. auch diese Z. **137**, 275 (1953); **140**, 64 (1953); **143**, 215 (1954).

[2] Ž. anal. Chim. 8, 140—151 (1953) [Russisch].

grün. — 8. *Die Bestimmung von S -Ionen* ist die Umkehrung der Ag^+- oder Hg^{++}-Titration. Man titriert in schwach schwefelsaurer Lösung. A. Trofimow.

Über Erfahrungen beim Gebrauch von Reduktorbüretten[1, 2] berichten P. Karsten, H. J. Kies und G. Bergshoeff[3]. Sie verwenden die Büretten für Titrationen mit Eisen(II)-, Titan(III)-, Chrom(II)- und Vanadin(II)-lösungen. Für die Eisenlösung (0,1 n $FeSO_4$-Lösung, 0,5 n schwefelsäure- *und* 0,3 n salzsäurehaltig) kann Silber- oder Bleipulver als Bürettenfüllung dienen. Das Silberpulver wird durch Einhängen eines reinen Kupferbleches in konz. $AgNO_3$-Lösung erhalten und möglichst dicht in die Bürette gefüllt. Die Säule (15 cm Höhe, 2,5 cm ⌀) muß stets mit Flüssigkeit gefüllt bleiben. Bei Gebrauch färbt sich der obere Teil der Säule infolge AgCl-Bildung dunkler. An dem Fortschreiten der Färbung nach unten kann die noch vorhandene Aktivität der Säule leicht festgestellt werden. Die Säule kann durch Einhängen eines Zinkstabes oder auch durch $CrCl_2$ regeneriert werden. Bleipulver, das ebensogut brauchbar ist wie Silberpulver, wird nach H. Flaschka[2] hergestellt. — Zur Reduktion der Titan(IV)-lösung dient ebenfalls Bleipulver. Die starken Reduktionsmittel Chrom(II) und Vanadium(II) werden aus saurer Chrom(III)- bzw. Vanadatlösung mit amalgamiertem Zink erhalten. Wegen der starken Wasserstoffentwicklung wird in diesen Fällen der Reduktorteil von der Bürette getrennt (Abb. 1). Der Reduktorteil faßt bei 40 cm Länge und 3 cm ⌀ etwa 700 g Zink. — Alle Titrationen müssen bei Ausschluß von Luftsauerstoff unter Durchleiten von N_2 oder CO_2 durchgeführt werden, wozu ein besonderer Titrationskolben angegeben wird. — Als Anwendungsbeispiele für die reduktometrische Analyse werden angeführt die Bestimmung von Chrom und anderen Legierungsbestandteilen im Stahl mit Fe^{II}-Lösung, die Bestimmung von Eisen mit Ti^{III}- oder Cr^{II}-Lösung (Indicatoren Methylenblau oder Rhodanid), die Reduktion zahlreicher Metalle mit Cr^{II}- oder V^{II}-Lösung. Die Anwendung der V^{II}-Lösung ist mitunter schwierig, weil verschiedene Oxydationsstufen des Vanadins als Endprodukte entstehen können. A. Kurtenacker.

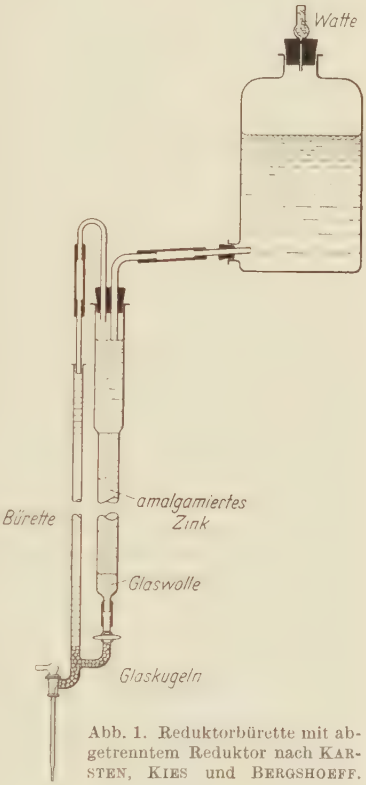


Abb. 1. Reduktorbürette mit abgetrenntem Reduktor nach Karsten, Kies und Bergshoeff.

[1] Vgl. H. Schafer, diese Z. **129**, 41 (1949); P. Wehber und H. Hahn, diese Z. **136**, 321, 325 (1952); A. K. Babko, diese Z. **143**, 198 (1954.)

[2] H. Flaschka: Anal. chim. Acta **4**, 242 (1950); Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 269 (1951); **38**, 15 (1951); Fette u. Seifen **52**, 68 (1950); vgl. diese Z. **132**, 289 (1951); **134**, 199 (1951/52).

[3] Chem. Weekbl. **1952**, 734—738 [Holländisch]; Techn. Hochsch., Delft (Holland).

Über die Herstellung von Filterstäbchen und Hydrogencarbonatventilen im Laboratorium berichtet F. L. Hahn[1]. Zur Herstellung der *Filterstäbchen* verwendet man beschädigte 5- oder 10 ml-Pipetten, die man etwa in der Mitte der Erweiterung abgesprengt hat. In diese preßt man einen Glaswollepfropfen, so daß bis zum äußeren Rand der Erweiterung noch 3—5 mm frei bleiben. Diesen Teil des Rohres erhitzt man dann in der Flamme bis zum Sintern der Glaswolle, die dabei an der Glaswandung meist festschmilzt. Bleibt die Glaswolle beweglich, so ist das Rohr auch in dieser Form verwendbar, da ein Herausgleiten des Pfropfens nach dem Umschmelzen des Randes kaum noch möglich ist. Das Filterstäbchen verbindet man mit einem zweimal gebogenen Glasrohr, das in eine Saugflasche mündet. Zum Gebrauch taucht man das Filterrohr in eine Aufschlämmung von feinem Asbest und saugt an. Der freie Raum unter der Glaswolle füllt sich dabei mit Asbest. Das so präparierte Filterstäbchen taucht man nun in die Niederschlagsflüssigkeit und saugt bei schräg gestelltem Fällungsgefäß von der tiefsten Stelle die Flüssigkeit ab. Gefäß und Niederschlag werden wie üblich ausgewaschen. Zum Ablösen der angesaugten Asbestschicht mit dem darauf befindlichen Niederschlag führt man etwas vom Lösungsmittel durch ein ausgezogenes Glasrohr in den Stiel des Stäbchens ein; durch vorsichtiges Einblasen in das obere Rohrende erreicht man ein Ablösen der Schichten vom Glaswollepfropfen. Den Niederschlag kann man nun im Fällungsgefäß weiterverarbeiten. — *Hydrogencarbonatventile.* Im Trichterrohr eines Glastrichters befindet sich ein möglichst eng anliegendes, aber noch gleitendes Rohr, das im Trichter hakenförmig umgebogen ist (vgl. Abb. 1a). Statt des gekrümmten Rohres kann auch ein gerades Glasrohr Verwendung finden, wenn man den unteren Teil des Trichterrohres verjüngt, um dadurch ein Durchfallen des Rohres zu verhindern (vgl. Abb. 1b). Über das in den Trichter ragende Rohrende stülpt man ein kurzes, einseitig geschlossenes Röhrchen. Erst bei Unterdruck dringt durch den engen Zwischenraum zwischen den Rohren Flüssigkeit in den Kolben. B. Schühlein.

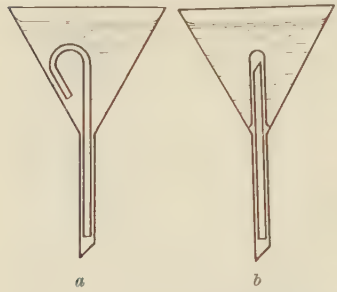


Abb. 1. Hydrogencarbonatventile nach F. L. Hahn.

Registrierende Refraktometer als Analysen- und Betriebskontrollgeräte beschreibt A. Fink[2] und weist auf ihre steigende Anwendung als Ergänzung zur Säulenchromatographie[3], zur Steuerung von chemisch-technischen Prozessen usw. hin. H. Kurtenacker.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Literatur. G. Brauer: *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie.* 7. bis 9. Lieferung. 479 Seiten mit zahlreichen Abbildungen. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1954. Preis geh. DM 67,—.

Das Werk von G. Brauer ist mit den nun vorliegenden neun Lieferungen abgeschlossen[4]. An den Lieferungen 7—9 haben im II. Kapitel mitgearbeitet G. Brauer

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 438—440 (1952). „Control Quimico" Niza 64, México 6, D.F. (México).

[2] Chemiker-Ztg. **78**, 93—102 (1954). Österr. Stickstoffwerke AG., Linz/Donau.

[3] Vgl. Glenn, R. A., J. S. Wolfarth u. C. W. de Walt jr.: Analyt. Chemistry **24**, 1138 (1952); vgl. diese Z. **139**, 283 (1953).

[4] Besprechung der vorangegangenen Lieferungen vgl. diese Z. **134**, 363 (1951/52); **139**, 107 (1953).

(Vanadin, Niob, Tantal), F. Hein und J. Dehnert (Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran), H. Lux (Mangan, Eisen), O. Glemser (Rhenium, Kobalt, Nickel), P. Haas (Platinmetalle). Das III. Kapitel „Spezielle Stoffgruppen" umfaßt die Beiträge R. Fricke † und R. Wagner (Adsorptiv und katalytisch aktive Stoffe), R. Scholder (Hydroxosalze), G. Jander und B. Grüttner (Iso- und Heteropolysäuren), O. Erbacher † (Radioaktive Präparate), E. Tiede † (Leuchtpräparate), F. Seel (Carbonyle und Nitrosyle), G. Brauer (Intermetallische Verbindungen). Den Abschluß des Werkes bilden drei Register, nämlich Formel-, Substanzregister und das technische Register. — In allen Abschnitten sind die beschriebenen Präparate sorgfältig ausgewählt. Präparate, die übliche Handelsware sind oder sich mit einfachsten Mitteln herstellen lassen, sind bewußt unberücksichtigt geblieben. Der ursprüngliche Plan, alle Darstellungsvorschriften vor der Veröffentlichung nochmal zu überprüfen, konnte zum großen Teil durchgeführt werden. Da alle Mitarbeiter große Erfahrungen in der präparativen anorganischen Chemie besitzen, wird sich das Handbuch zweifellos als zuverlässiges Nachschlagwerk bewähren. A. Kurtenacker.

Wasser. J. Lecomte[1] gibt an Hand der Literatur und eigener Versuche eine Übersicht über *Nachweis- und Bestimmungsmethoden durch Ultrarotspektrographie.* Die Lage der Absorptionsbanden des Wassers ändert sich mit dem Aggregatzustand, den intermolekularen Bindungen der Wassermoleküle unter sich und mit anderen Molekülen. Beim Übergang von Wasserdampf zu Eis werden die Moleküle immer weniger frei, die Absorptionsmaxima verschieben sich zu größeren Wellenlängen. Ähnliches gilt für Kristallwasser, Hydratwasser usw. Das Ultrarotverfahren wird nur in Ausnahmsfällen an Stelle der üblichen Verfahren der Wasserbestimmung Anwendung finden. Es kann aber diese Methoden mitunter durch Aussagen über den Bindungszustand und dergleichen ergänzen. Folgende Anwendungsbeispiele seien genannt: Zur Bestimmung im Dampfzustand dienen vorwiegend die Absorptionsbanden bei 2,65 und 6 μ. Man kann auf diese Art z. B. 10 μg H_2O in 1 ml Freon auf 10% genau bestimmen. Kleine Mengen von flüssigem Wasser werden besser durch Messungen im nahen Ultrarot, z. B. bei 1,89 μ, festgestellt. Zu berücksichtigen ist dabei, daß das Wasser in nicht polaren Lösungsmitteln (CS_2, CCl_4) monomolekular gelöst ist; das Beersche Gesetz ist hier gültig. In anderen Lösungsmitteln können sich Molekülassoziationen bilden, was für jeden Fall die Aufnahme besonderer Eichkurven erfordert. Das Verfahren kann zur Bestimmung kleiner Mengen H_2O in schwerem Wasser dienen. A. Kurtenacker.

Bei der komplexometrischen Titration von Zink (Cadmium, Nickel) kann man nach R. Přibil[2] den störenden Einfluß von *Aluminium, Magnesium oder Calcium* durch Zugabe von Fluorid in verhältnismäßig hoher Konzentration (3 g NH_4F auf 80—150 ml Lösung) vollständig ausschalten[3]. — *Bestimmung von Zink.* Wenn die zu untersuchende, nicht zu saure Lösung außer Zink Mg oder Ca enthält, versetzt man mit 2—4 ml NH_4OH-NH_4Cl-Pufferlösung und 3 g NH_4F, verdünnt auf 150 ml und titriert wie üblich mit Komplexonlösung und Erichromschwarz T als Indicator. In Gegenwart von Al fügt man zuerst NH_4F und dann erst die Pufferlösung zu. Beim Titrieren mit 0,01 n Komplexonlösung nimmt man höchstens 3 ml Pufferlösung und weniger Indicator als gewöhnlich, so daß man von Rotviolett auf Hellblau titriert. Eisen stört die Bestimmungen nicht, da es bei Pufferzusatz als

[1] Chim. analytique **36**, 118—122 (1954).

[2] Chem. Listy **48**, 41—44 (1954) [Tschechisch]; Coll. czechoslov. chem. Commun. **19**, 64—68 (1954) [Deutsch]. Forsch.-Inst. Pharmazie u. Biochem., Prag.

[3] Vgl. auch R. Přibil, Chem. Listy **47**, 1333 (1953); Coll. czechoslov. chem. Commun. **19**, 58 (1954); vgl. diese Z. **142**, 456 (1954).

Hydroxyd fällt. In Gegenwart von Nickel maskiert man zuerst Zn und Ni mit KCN, demaskiert dann Zn mit festem Chloral, fügt NH_4F zu und arbeitet weiter wie angegeben. *In Gegenwart von Mangan* ist außerdem Zusatz von $NH_2OH \cdot HCl$ notwendig. Die Titration ergibt dann die Summe Mn — Zn. *Mangan allein* kann bestimmt werden, wenn man der Lösung Triäthanolamin + Hydroxylamin und außerdem NH_4F zur Maskierung von Al oder Mg zusetzt. H. Kurtenacker.

Um bei der colorimetrischen Bestimmung des Titans mit Wasserstoffperoxyd die Störungen durch Kationen bzw. Anionen (von Fe, Ni, Cr, V, Co, Mo, Mn) zu beseitigen, empfiehlt W. F. Pickering[1], zunächst eine Trennung in Gegenwart von Äthylendiamintetraacetat durchzuführen. Das Trennungsverfahren ist schon von R. Přibil und P. Schneider[2] mit anschließender gravimetrischer Bestimmung des Titans verwendet worden. Während aber die Arbeitsweise dieser Verf. bis zu 5 Std Zeit erfordert, ist die neue colorimetrische Bestimmung in 15—20 min beendet. — Man gibt zur salz- oder schwefelsauren Untersuchungslösung einen Überschuß (mindestens 6 Gewichtsteile Komplexon auf 1 Gewichtsteil aller vorhandenen Ionen) Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure und 1 g NH_4Cl, macht ammoniakalisch und fügt zu 50 ml der gekühlten Lösung 10—20 ml 10%ige Magnesiumsulfatlösung. Man rührt mehrere Minuten kräftig, filtriert den weißen Niederschlag, der alles Titan und etwas Magnesium enthält, ab und wäscht mit verdünntem Ammoniak. Nach dem Lösen in 5%iger Schwefelsäure colorimetriert man in bekannter Weise nach Zusatz von H_2O_2 bei 425 mμ. K. Brodersen.

Über eine mikroskopische Unterscheidungsmöglichkeit zwischen Zirkonium und Hafnium berichten C. J. van Nieuwenburg und J. W. L. van Ligten[3]. Das Reagens von Martini[4], bestehend aus Chinolin und Ammoniumrhodanid, ergibt mit Zr und Hf deutlich voneinander unterschiedene Kristalle. Ein kleiner Tropfen der salzsauren Lösung von $ZrOCl_2$ und $HfOCl_2$ wird mit konz. Schwefelsäure auf dem Objektträger so weit abgeraucht, daß keine freie Säure mehr zurückbleibt. Der Rückstand wird mit 1 Tr. Salzsäure (1:2) aufgenommen und 1 Tr., etwa halb so groß wie der Tropfen Analysenlösung, Chinolinreagens (6 Volumteile Chinolin, 4 konz. Salzsäure und 4 Wasser) hinzugegeben. Nach sorgfältigem Mischen setzt man einen etwa ebenso großen Tropfen gesättigte NH_4SCN-Lösung daneben, läßt die Lösungen zusammenfließen und beobachtet sofort unter dem Mikroskop. Es bilden sich zunächst ölige Tröpfchen, aus denen nach 1—3 min Kristalle herauswachsen. Bei Anwesenheit von Hf sind unter den ersten Kristallen oft vielzackige Sterne, welche, wenn Zr allein vorliegt, nie zu beobachten sind. Allerdings ist die Erscheinung nur etwa 1 min lang zu sehen, da bei den später auftretenden Kristallen kein Unterschied mehr zwischen Hf und Zr besteht. Nimmt man jedoch statt Salzsäure 25%ige Ameisensäure, dann kristallisiert die Hf-Verbindung sehr gut in Form länglicher, gezahnter Dendriten aus. Die Bildung der Zr-Kristalle ist bei dieser Säurekonzentration so stark gehemmt, daß nur bei extrem hohen Mengen an Zr eine Kristallisation erfolgt. Diese viel derberen Kristalle sind leicht von den Hf-Kristallen zu unterscheiden. G. Denk.

---

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 9, 324—329 (1953). Univ. of Technol., Tighes Hill, N. S. W. (Australien).

[2] Přibil, R., und P. Schneider: Chem. Listy, 45, 7 (1951); vgl. diese Z. 137, 230 (1952/53).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 7, 390—392 (1952). Techn. Univ. Delft (Holland).

[4] Martini, A., und S. Schamis: Trabajos presentados al Segundo Congreso de Química. Buenos Aires, 1924; vgl. diese Z. 70, 260 (1927).

Zur Thoriumbestimmung nach C. R. Stine und L. Gordon[1] fällt man *Thoriumjodat aus homogener Lösung* in dichter, körniger, leicht filtrier- und auswaschbarer Form mit Jodat, das in der Lösung durch Reduktion von Perjodat mit Äthylenglykol erzeugt wird. Das Äthylenglykol seinerseits entsteht langsam durch Hydrolyse von β-Oxyäthylacetat. Man kann 2—150 mg Th von einem großen Überschuß an seltenen Erden und Phosphat trennen. Bei einfacher Fällung hält der Thoriumniederschlag kleine Mengen der Begleitstoffe zurück, bei doppelter Fällung ist die Trennung quantitativ. Zr, Sn^{IV} und Fe^{III} stören, weil sie selbst schwer lösliche Jodate bilden. — *Ausführung.* Man konzentriert die Thoriumsalzlösung (2—150 mg Th) auf etwa 50 ml. Die Lösung soll nicht mehr als 6 ml 6 n Mineralsäure (Salpeter-, Schwefel- oder Perchlorsäure) enthalten. Man versetzt mit 40 ml konzentrierter Salpetersäure und einer filtrierten Lösung von Natriumperjodat in 100 ml Wasser, verdünnt auf 230 ml, kühlt auf Raumtemperatur, stellt die mechanische Rührung an und läßt 2 ml destilliertes β-Oxyäthylacetat zufließen. Nach etwa 10 min beginnt der Niederschlag auszufallen, 30 min später gibt man noch 6 ml β-Oxyäthylacetat zu. Wenn mehr als 100 mg Th zugegen sind, erfolgt der Zusatz zweckmäßig in zwei Portionen von 3 ml in Abständen von 30 min. $1^1/_2$ Std nach dem ersten Zusatz fügt man eine Lösung von 2 g Kaliumjodat, 9 ml Salpetersäure und 50 ml Wasser zu und stellt 30 min später den Rührer ab. Man filtriert und wäscht 10mal unter Dekantation mit einer Lösung von 8 g KJO_3, und 10 ml konzentrierter Salpetersäure in 900 ml Wasser. Hierauf löst man den Niederschlag auf dem Filter und im Becherglas in mit SO_2 gesättigter 10%iger Salzsäure, verdampft die Lösung zur Trockne, erhitzt auf 110° C, nimmt mit 10%iger Salzsäure auf und filtriert etwa vorhandene Kieselsäure ab. Im Filtrat wird das Thorium nach einer bekannten Methode gravimetrisch, maßanalytisch oder colorimetrisch bestimmt. — *Bestimmung des Thoriums im Monazitsand.* Man erhält 1 g Probe mit einem Gemisch von 5 ml Salpetersäure und 15 ml Perchlorsäure etwa 1 Std im gelinden Sieden, versetzt den etwa 3 ml betragenden Rest der Flüssigkeit mit 15 ml Wasser und 10 ml Salpetersäure, reduziert etwa entstandenes Cer(IV) mit $NH_2OH \cdot HCl$, filtriert nach kurzem Erwärmen vom Ungelösten, wäscht mit 1—3%iger Salpetersäure, verdampft das Filtrat bis zum Rauchen der Perchlorsäure und fällt wie beschrieben mit Jodat aus homogener Lösung. Nach Auflösen des Niederschlages in mit SO_2 gesättigter Salzsäure schließt man die Methyloxalatmethode[2] an. Die Oxalate werden in 20 ml Salpetersäure und 5 ml Perchlorsäure gelöst, die Lösung wird bis zum Rauchen abgedampft. Man filtriert von Kieselsäure ab und führt nun die Hexaminfällung[3] durch (bei 70° C statt wie früher empfohlen bei 30° C). H. Kurtenacker.

Eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Hydrazin gründen G. W. Watt und J. D. Chrisp[4] auf die Reaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in salzsaurer Lösung. Die entstehende gelbe Lösung besitzt ein Absorptionsmaximum bei 458 mμ. Das Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 0—0,77 mg/l Hydrazin angenähert erfüllt. Der für die Bestimmung günstigste Bereich ist 0,06 bis 0,47 mg/l. Die Färbung entwickelt sich sofort und bleibt von 10 min an mindestens 12 Std konstant, wenn die Salzsäurekonzentration kleiner als 1 molar ist. Im Temperaturbereich 20—40° C nimmt die Durchlässigkeit der Lösung mit 0,2 mg l Hydrazin um +0,14% je 1° C zu. Die Analysenfehler betragen etwa 0,6

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1519—1522 (1953). Syracuse Univ., Syracuse, N.Y. (USA).

[2] Gordon, L., C. H. Vanselow und H. H. Willard: Analyt. Chemistry **21**, 1323 (1949); vgl. diese Z. **132**, 125 (1951).

[3] Ismail, A. S. und H. F. Harwood: Analyst (London) **62**, 185 (1937); vgl. diese Z. **113**, 219 (1938).

[4] Analyt. Chemistry **24**, 2006—2008 (1952). Univ. Austin, Texas (USA).

bis 1,1%. Ammoniumsalze stören die Hydrazinbestimmung auch dann nicht, wenn sie in 5000fachem Überschuß anwesend sind. Semicarbazid oder Harnstoff verursachen im Molverhältnis 100:1 relative Fehler von etwa 4—6%. — Zur Aufnahme der Eichkurve versetzt man wechselnde Mengen Hydrazin-Standardlösung mit 10 ml Reagenslösung (0,4 g p-Dimethylaminobenzaldehyd + 20 ml Äthanol + 2,0 ml konz. Salzsäure) und füllt mit m Salzsäure auf 25 ml auf. Hierauf mißt man bei 458 mμ in der 10 mm-Küvette gegen einen Blindansatz. H. Pohl.

Das Bestimmungsverfahren von Natriumtripolyphosphat nach R. N. Bell[1] besteht darin, daß man die bei Zugabe einer Zn-SO_4-Lösung vom pH-Wert 3,8 zu der Phosphatlösung vom pH-Wert 3,8 freiwerdende Säure mit Lauge titriert und vom Laugeverbrauch den dem vorhandenen Pyrophosphat entsprechenden Anteil abzieht. Das Pyrophosphat fällt bei der Umsetzung unlöslich aus und wird nach dem Abfiltrieren als $Zn_2P_2O_7$ zur Wägung gebracht. Die Umsetzung der Phosphate mit Zinksalz erfolgt nicht genau stöchiometrisch, man benutzt daher zur Berechnung einen empirischen Faktor. R. N. Bell, A. R. Wreath und W. T. Curless[2] suchen dieses Verfahren zu verbessern, da sich herausgestellt hat, daß man nur dann richtige Tripolyphosphatwerte erhält, wenn der Pyrophosphatgehalt 15–25% $Na_4P_2O_7$ beträgt. Darunter und darüber fallen die Werte zu niedrig bzw. zu hoch aus. Die Temperatur muß auf 25° ± 1° C gehalten werden. Bei Durchführung der Bestimmung sind viele Einzelheiten zu berücksichtigen, die im Original genau angegeben sind. H. Schmidt.

Eine colorimetrische Mikrobestimmungsmethode von Antimon mit Triphenylarsoniumjodid geben B. Figgis und N. A. Gibson[3] an. Der entstandene Komplex $(Ph_3MeAs)(SbJ_4) \cdot 2H_2O$ löst sich in o-Dichlorbenzol. Die Farbe ist stabil, wenn man durch Zugabe von Natriumhypophosphit eine Oxydation durch den Luftsauerstoff verhindert. Die Methode gestattet 10—100 μg ml Sb auf 2% genau zu bestimmen. Die Bestimmung wird schon durch kleine Sn-, As-, Bi- und Cu-Mengen ($^1/_{10}$—$^1/_{20}$ der Sb-Menge) gestört, weniger störend wirken Pb^{++}, Hg^{++}, Ag^+, Br^-, J^-, PO_4^{3-}, Cl^-, NO_3^-, Tartrat können in 50—100fachem, K^+, Na^+, SO_4^{2-} sogar in 2000fachem Überschuß vorhanden sein, ohne zu stören. Eine Trennung von allen störenden Ionen außer Arsen kann mit Dithizon in schwach ammoniakalischer Lösung, die Tartrat und Citrat enthält, erreicht werden. Arsen destilliert man als $AsCl_3$ ab. — *Ausführung.* In einem kleinen Scheidetrichter werden zu 5 ml o-Dichlorbenzol (Kp 180—183° C) 5 ml Antimonlösung pipettiert, die zwischen 10 bis 100 μg/ml Sb in mindestens 2 n Salzsäure enthalten sollen. Nach dem Zufügen von 5 ml einer 1%igen Arsoniumjodidlösung in 2%iger wäßriger Natriumhypophosphitlösung und 5 ml einer 1%igen Lösung von KJ in 6 n Schwefelsäure, die ebenfalls 2 g Natriumhypophosphit je 100 ml Flüssigkeit enthält, wird das entstandene Arsoniumjodoantimonat(III) mit o-Dichlorbenzol ausgeschüttelt und die Flüssigkeit filtriert. Die Extraktion wird 2mal mit je 5 ml o-Dichlorbenzol wiederholt. Die vereinigten, filtrierten Extrakte werden in einen 25 ml-Meßkolben gebracht und in 1 cm-Zellen colorimetrisch mit Violettfilter 601 (Spekker) gegen eine Blindlösung gemessen. Der Antimongehalt wird einer Eichkurve entnommen. K. Brodersen.

Niob. *Über die Indentifizierung von Niob* in zusammengesetzten Proben berichtet R. Vanossi[4] in Fortsetzung seiner früheren, andere Metalle betreffenden Unter-

[1] Analyt. Chemistry **19**, 97 (1947); vgl. diese Z. **134**, 18 (1951/52).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1997—1998 (1952). Victor Chemical Works, Chicago Heights, Ill. (USA).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 313—318 (1952). Univ. Sidney, N. S. W.

[4] An. Asoc. quím. argent. **41**, 127—148 (1953). Fac. Ciencias Exactas, Fisic. Natur, Buenos-Aires (Argentinien).

suchungen[1]. Niob(V) gibt mit Rhodanid Komplexe, welche mit Äthylacetat oder anderen organischen Mitteln extrahiert werden können. Um Hydrolyse zu verhindern, arbeitet man in saurer Lösung; organische Säuren, die Komplexe bilden, sind zu vermeiden. Niob wird auf diese Art von den meisten Elementen außer Ta, W, Mo und einigen anderen getrennt. Die Trennung von W, Mo erfolgt durch Behandlung mit Alkali. Niob wird schließlich als Rhodanid identifiziert. 0,3—3 μg Nb können so in 20 mg Probe sicher festgestellt werden. Aus der sehr ausführlichen Arbeitsvorschrift, welche die verschiedenartigsten Begleitelemente berücksichtigt, sei die Durchführung der durch Begleitstoffe nicht gestörten Grundbestimmung beschrieben: Man schließt 20—30 mg der Probe mit Salpetersäure/Perchlorsäure/Schwefelsäure auf und bringt die Lösung auf ein kleines Volumen (0,5 ml). Man fügt das 4fache an 3—4 n SCN^--Lösung, 0,2—0,3 g Na_2SO_3 und ein gleiches Volumen Äthylacetat zu (Vorsicht), dann $^1/_{10}$ des Volumens an konz. Salzsäure und das 2—3fache Volumen an Äthylacetat. Nach dem Dekantieren wird die Acetatphase mit der Pipette abgezogen und mit 0,5 n Salzsäure ausgewaschen. Mit einem Viertel des Volumens der Phase an 0,5 n Salzsäure wird auf 40° C erwärmt und tropfenweise 0,1 n Thiosulfatlösung zugegeben. Man engt ein, oxydiert mit einem Tropfen Schwefelsäure HNO_3 Perchlorsäure, fügt 2—3 ml Wasser, 0,1 ml 0,5 m $BaCl_2$-Lösung und tropfenweise 5 m NaOH-Lösung zu, erwärmt und zentrifugiert. Der Niederschlag, der Niob und Tantal enthält, wird 2—3mal mit etwas Wasser versetzt, zentrifugiert, dann mit einigen Tropfen NaOH-Lösung geschüttelt und zentrifugiert. Es wird wieder eine Schwefelsaurebehandlung angeschlossen, der Rückstand mit 0,3—0,4 ml Wasser, 1—2 Tropfen 2 m Citronensäurelösung versetzt und zum Sieden gebracht. Dann hält man auf 30° C, gibt 0,1 ml 4 m SCN^--Lösung und ein dem Flussigkeitsvolumen gleiches Volumen Salzsaure zu. Eine gelbe Färbung zeigt Niob an. Man kann so 8—10 μg Nb erkennen. Durch Zugabe von Äthylacetat kann die Empfindlichkeit auf 1,3—3 μg gesteigert werden. Irmgard Schweitzer.

Eine colorimetrische Methode zur Niob-Bestimmung unter Verwendung von SCN⁻ beschreiben A. B. H. Lauw-Zecha, S. S. Lord jr. und D. N. Hume[2]. In salzsaurer oder weinsaurer Lösung wird die Niob enthaltende Lösung mit $SnCl_2$ und KSCN behandelt, der entstehende gelbe Komplex mit Äther extrahiert und bei 385 mμ die Absorption gemessen. Für 1—65 μg Nb in 25 ml Ätherextrakt stimmt das Beersche Gesetz. Anionen, die stabile Komplexe mit Niob bilden, z. B. F^-, $C_2O_4^{--}$, PO_4^{---}, stören die Farbbildung. In salzsaurer Lösung stören U, V und W bei Gegenwart von mindestens 10fachem Überschuß in bezug auf das vorhandene Niob; Tantal und Titan sind dagegen ohne Einfluß. In weinsaurer Lösung sind V, W und Mo bei 10fachem Überschuß schadlich, während Ti und U nicht stören. Pt, Cu und Hg sowie große Mengen von Fe und Ti sind in jedem Falle zu vermeiden. Die Zugabe von $SnCl_2$ bewirkt die Beseitigung verschiedener störender, oxydierender Substanzen. — *Ausfuhrung.* Die Probe wird in konz. Salzsäure gelöst. 4 ml Probelösung, die 1—65 μg Nb enthalten sollen, werden mit 3 ml 15 gew.%iger $SnCl_2$-Lösung in 4 m Salzsäure, so viel Salzsäure, daß die Endkonzentration auf 4 n $\pm$ 0,25 im Endvolumen von 14 ml gebracht wird, und 5 ml 20 gew.%iger KSCN-Lösung versetzt. Innerhalb 5 min wird mit 7 ml peroxydfreiem Diäthyläther die gelbe Farbe extrahiert. Bei mittleren Nb-Mengen extrahiert man 2mal, bei größeren Nb-Mengen noch ein 3. Mal mit derselben Menge Äther. Die vereinigten Ätherextrakte werden in einem 25 ml-Meßkolben auf die Marke aufgefüllt, nachdem die Lösung 1 Std bei 25° C gestanden hat. Ein Teil dieser Lösung wird dann zur Absorptionsmessung bei 385 mμ verwandt. Sollte sich die Probe nicht in Salzsäure lösen, wird nach

[1] Vgl. diese Z. **138**, 211, 275 (1953); **139**, 221 (1953).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1169—1173 (1952). Inst. Techn., Cambridge, Mass. (USA).

einem $KHSO_4$-Aufschluß in m Weinsäure gelöst und wie oben verfahren. — Die Genauigkeit der Methode beträgt rund 2%[1]. K. Brodersen.

Für die Bestimmung von elementarem Schwefel eignet sich nach N. G. Heatley und E. J. Page[2] die Messung der Ultraviolettabsorption seiner äthanolischen Lösung. Eine Lösung von 25 μg reinem Schwefel je ml Äthanol zeigt bei 250 mμ ein kleines Extinktionsminimum und bei 264 mμ ein Maximum, das nach 300 mμ steil abfällt. Bis 40 μg S/ml wird das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt, darüberhinaus bis 70 μg S/ml liegen die Werte etwas niedriger als erwartet. Ein Wassergehalt von 40% im Alkohol hat keinen merklichen Einfluß auf die Meßergebnisse. Andere Schwefelverbindungen wie Sulfide, Sulfate, Thiosulfate zeigen breite Absorptionsbänder im UV-Licht und stören. Ebenso wird die Bestimmung im biologischen Material durch Anwesenheit von Nucleoproteinen, Proteinen und ihren Verbindungen gestört, die bei dieser Wellenlänge ebenfalls Absorptionsbänder zeigen. Über die Beseitigung dieser Störungen wird nicht berichtet. H. Pohl.

Geringe Mengen Molybdän können nach J. P. Alimarin und V. N. Poljanskij[3] schnell und quantitativ aus 5—6 n salzsauren Lösungen *mit Äther extrahiert* werden. Dadurch besteht die Möglichkeit, Molybdän von anderen Elementen, deren Chloride mit Äther nicht extrahierbar sind, zu trennen. Der Extraktionsgrad von Molybdän ist abhängig von der Konzentration der Salzsäure. Die Verwendung eines Extraktionsapparates gestattet, die Dauer der Molybdäntrennung zu verkürzen, den Extraktionsgrad zu erhöhen und die Verluste der zu extrahierenden Substanz auf ein Minimum zu reduzieren. Bei niedrigeren und höheren Salzsäurekonzentrationen als 5—6 n ist die Ausbeute der Extraktion wesentlich geringer. — NH_4Cl, $CaCl_2$ und $AlCl_3$ beeinflussen die Extraktion nicht. Für die automatische Extraktion des Molybdänchloridkomplexes wird eine besondere Apparatur vorgeschlagen, in welcher die Extraktion mit 20—30 ml Äther erfolgt. So geben 10 ml Lösung mit 2 mg Molybdängehalt nach Extraktion durch mit Salzsäure gesättigtem Äther nach 20 min eine negative Reaktion mit Ammoniumrhodanid.
A. Trofimow.

Uran. *Eine volumetrische Bestimmungsmethode von Milligrammengen Uran* mit Hilfe eines Jones-Reduktors, der zweckmäßig mit Blei[4] gefüllt wird, und anschließende Titration des U^{4+} mit 0,1 n Ce^{4+}-Lösung unter Verwendung von H_3PO_4 als Katalysator zur Erkennung des Endpunktes mit Ferroin haben C. W. Sill und H. E. Peterson[5] ausgearbeitet. 1 mg Uran läßt sich mit einer Genauigkeit von $\pm$2%, 20 mg Uran oder mehr lassen sich mit einer Genauigkeit von $\pm$0,1% bestimmen. Durch Luft wird das U^{IV} nicht merklich oxydiert. V, Nb, Cr, As, Ti, W, Sn sowie andere Elemente, die im Jones-Reduktor reduziert, durch Luftsauerstoff aber nicht quantitativ wieder oxydiert werden, stören. Methoden zur Entfernung sind im Original angegeben. Es muß vermieden werden, daß Luft durch den Reduktor gesaugt wird, weil sich H_2O_2 bildet, das die Titration natürlich stört. — *Ausführung.* Die Lösung mit dem zu bestimmenden Uran soll ein Volumen von

[1] Über die colorimetrische Niobbestimmung als Rhodanid vgl. auch J. P. Alimarin und R. L. Podvalnaja: Ž. anal. Chim. **1**, 30 (1946); H. Freund und A. E. Levitt: Analyt. Chemistry **23**, 1813 (1951); vgl. diese Z. **138**, 200 (1953).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1854 (1952). Univ. Oxford (England).

[3] Ž. anal. Chim. **8**, 266—269 (1953) [Russisch]. Inst. f. chem. Technol., Moskau.

[4] Vgl. W. D. Cooke, F. Hazel und W. M. McNabb: Analyt. Chemistry **22**, 654 (1950); vgl. diese Z. **132**, 56 (1951).

[5] Analyt. Chemistry **24**, 1175—1182 (1952). Bureau of Mines, Salt Lake Exp. Stat., Salt Lake City, Utah (USA).

80 ml haben und darin 20 ml konz. Salzsäure enthalten. Nach dem Durchleiten durch einen Bleireduktor (30 cm Höhe, Korngröße 20/65 mesh) mit einer Geschwindigkeit von 100 ml/min bei 25° C wird mit 80 ml n Salzsäure in kleinen Portionen nachgewaschen. Dem reduzierten Eluat werden 1 ml 0,001 m o-Phenanthrolin-Eisen(II)-sulfatlösung (Ferroin) und 1 Tr. 85%ige H_3PO_4 zugefügt und es wird schnell mit 0,01 n Ce^{4+}-Lösung bis zum Aufhellen des Indicators titriert. Jetzt werden 2 ml 85%ige Phosphorsäure zugegeben und die Titration beendet. H_3PO_4 katalysiert die Reduktion der oxydierten Form des Ferroins durch U^{4+}, deshalb tritt nach der Zugabe der 2 ml H_3PO_4 die Indicatorfarbe in voller Intensität wieder auf. — Die störenden Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe werden mit Thioacetamid entfernt, nachdem mit Na_2SO_3 in perchlorsaurer Lösung reduziert wurde. K. Brodersen.

C. E. Crouthamel und C. E. Johnson[1] berichten über eine *spektrophotometrische Methode der Uranbestimmung* durch Messung des Uran-Thiocyanatkomplexes in acetonischer Lösung im UV-Licht. Das Lambert-Beersche Gesetz wird von 0 bis 1 mg U/25 ml erfüllt. Fe, Co, Ni, Cr, Pb stören die Bestimmung nicht, wenn sie in der doppelten Größenordnung vorhanden sind. Hg, Mn, Sn^{IV} können im 10fachen Überschuß, Zr im 50fachen und Al sogar im 250fachen Überschuß vorhanden sein ohne zu stören. Von den Anionen stören Nitrate und Sulfate bis zum 5000fachen, Chloride, Jodide, Citrate bis zum 1000fachen, Silicofluoride bis zum 70fachen und Fluoride bis zum 25fachen Überschuß nicht. Der absolute Fehler des Verfahrens wird mit ± 0,5% angegeben. Ferner wurden Bestimmungen nach der Differentialmethode unter den beschriebenen Bedingungen nach Hiskey[2] und Bastian[3] ausgeführt; hier lag der Absolutfehler bei 0,10—0,25%. — *Ausführung.* Das Probematerial mit etwa 1 mg Uran wird mit 1 ml konz. Salzsäure und 0,5 ml konz. Schwefelsäure gelöst und abgeraucht. Nach dem Abkühlen spült man die Lösung in einen 25 ml-Meßkolben und fügt etwa 1 ml 10%ige Zinn(II)-chloridlösung (10 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ + 10 ml konz. Salzsäure in 100 ml) und 15 ml einer frisch bereiteten, gesättigten Lösung von NH_4SCN in Aceton zu. Man mischt nach jeder Zugabe gut durch, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und mißt gegen einen Blindansatz bei 375 mμ in einer 10 mm-Quarzküvette. Die Eichkurve wird mit einer Uran-Testlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt.

Ein Verfahren zur photometrischen Uranbestimmung in kieselsäurehaltigen Materialien mit niedrigen Uran-Gehalten beschreibt L. Kosta[4]. Es wird im wesentlichen das von H. Levine und F. S. Grimaldi[5] angegebene Verfahren der Ausschüttelung mit Äthylacetat in Anwesenheit von Aluminiumnitrat als Aussalzreagens benutzt. Nach den Versuchen des Verf. werden Uranmengen von 1—20 μg bei dreimaligem Ausschütteln mit Äthylacetat quantitativ in die organische Base übergeführt. Die vereinigten Extrakte werden mit gesättigter Ammoniumnitratlösung gewaschen.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1780—1783 (1952). Argonne Nat. Lab., Chicago, Ill.

[2] Hiskey, C. F.: Analyt. Chemistry **21**, 1440 (1949); Hiskey, C. F., and I. G. Young: Analyt. Chemistry **23**, 506 (1951); Hiskey, C. F., I. Rabinowitz and I. G. Young: Analyt. Chemistry **22**, 1464 (1950); vgl. diese Z. **135**, 354, 355, 437 (1952).

[3] Bastian, R.: Analyt. Chemistry **21**, 927 (1949); Bastian, R., R. Weberling and F. Palilla: Analyt. Chemistry **22**, 160 (1950); vgl. diese Z. **130**, 432 (1949/50); **132**, 372 (1951).

[4] Bull. scient. Conseil Acad. RPF de Yougosl. **1**, 41—42 (1953). Inst. of Physics, Acad. Ljubljana (Jugoslawien).

[5] Nucleonics **8**, 85 (1951).

Durch Schütteln mit verdünnter Ammoniumsulfatlösung wird das Uran in die wäßrige Phase gebracht, die man eindampft. Den von den Ammoniumsalzen befreiten Rückstand schmelzt man mit einem Gemisch von Natriumfluorid und Kalium-Natriumcarbonat und bestimmt die Fluorescenz in einem Fluorimeter. In Erzproben, die unter den gleichen Bedingungen nach Entfernung der Kieselsäure verarbeitet wurden, konnten nur 70—80% des vorhandenen Urans wiedergefunden werden. Die Minderbefunde werden dadurch erklärt, daß die gleichzeitig extrahierten Verunreinigungen die Fluorescenz entsprechend auslöschen. Es wurde daher die colorimetrische Methode nach W. H. Davenport und P. F. Thomason[1] ausprobiert, die auf der Farbreaktion mit Thioglykolsäure in ammoniakalischer Lösung beruht. Als aussalzende Reagenzien wurden gesättigte Natrium- bzw. 2-molare Calcium-, Aluminium-, Magnesium- und Eisennitratlösungen, als Komplexbildner für die Begleitmetalle Weinsäure verwendet. Die Messung erfolgte bei 380 mμ und zur Ausschaltung von Eisenstörungen außerdem bei 600 mμ. Das Verfahren wurde zur Uranbestimmung in Erzproben mit Gehalten von 0,01% und mehr erfolgreich angewendet. Die durchschnittliche Abweichung vom Sollwert lag unter 4%. Nähere Einzelheiten sollen demnächst in den Berichten des „J. Stephan"-Instituts für Physik gebracht werden. H. Pohl.

Das polarographische Verhalten von Uran in Gegenwart von Tiron (1,2-Dioxybenzol-3,5-disulfosäure) wurde von J. Doležal und J. Adam[2] im Anschluß an frühere Versuche[3] untersucht. In n Natronlauge mit 1% Tiron zeigt Uran eine gut ausgebildete Stufe mit dem Halbstufenpotential —1,11 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode. Dreiwertiges Eisen wird aber bei dem eng benachbarten Potential —1,27 V reduziert und kann auch durch Komplexone nicht maskiert werden. *Zur Bestimmung von Uran neben Eisen* eignet sich viel besser m Ammoniumcarbonatlösung mit 1% Tiron als Elektrolyt. Uran bildet hier 2 Stufen, eine bei —0,6 V, die zweite bei —1,4 V. Störend wirken Pb, Bi und große Mengen Cu. Setzt man dem Elektrolyten aber noch Komplexon III (0,02 m) und KCN (0,05 m) zu, so stört nur noch Bi. Die Uranstufen liegen in dem zusammengesetzten Elektrolyten bei —0,60 und —0,91 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode. Eisen wird erst bei —1,21 V in gut ausgebildeter Stufe reduziert. H. Kurtenacker.

Für die Bestimmung von Uran und Eisen empfehlen C. E. Bricker und Ph. B. Sweetser[4] die Titration mit Cer(IV)-sulfatlösung und *spektrophotometrische Feststellung des Titrationsendes*[5]. — *Ausführung.* Der Cadmiumreduktor von 0,5 cm ∅ und 20 cm Länge wird mit feinen Cadmiumspänen gefüllt, die vorher mit n Salzsäure gewaschen, mit 2%iger Quecksilber(II)-chloridlösung zur Bildung des 90%igen Cadmiumamalgams behandelt und anschließend wieder mit n Salzsäure gewaschen wurden. Bei Nichtgebrauch wird der Reduktor mit einer sehr verdünnten Schwefelsäure gefüllt. Vor jeder Bestimmung läßt man 20—30 ml 2 n Schwefelsäure durch die Säule laufen. Die 2 n schwefelsaure *Uran- oder Eisenlösung* wird mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 4 ml/min reduziert und mit 30 ml 2 n Schwefelsäure nachgewaschen. Die reduzierte Lösung wird direkt in der Titrationsküvette von 70 mm Schichtdicke unter Stickstoffatmosphäre aufgefangen und

[1] Analyt. Chemistry **21**, 1093 (1949); vgl. diese Z. **132**, 57 (1951).

[2] Chem. Listy **48**, 32—37 (1954) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[3] Doležal, J., and J. Adam: Chem. Listy **47**, 1467 (1953); vgl. diese Z. **143**, 312 (1954).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 764—767 (1953). Univ. Princeton, N. J. (USA).

[5] Vgl. C. E. Bricker and Ph. B. Sweetser: Analyt. Chemistry **24**, 409, 1107 (1952); **25**, 253 (1953); vgl. diese Z. **137**, 283 (1952/53); **141**, 55 (1954); **143**, 201 (1954).

dann auf ein Volumen von etwa 90 ml gebracht. Die Messung erfolgt in einem Beckman-Spektrophotometer Mod. B bei 360 mμ, indem man die Spitze der mit 0,01 n Cer(IV)-sulfatlösung gefüllten 10 ml-Mikrobürette in die Lösung tauchen läßt. Man setzt unter ständigem Rühren in kleinen Mengen Titrationslösung hinzu und ermittelt jedesmal die Absorption. Die Überschreitung des Endpunktes macht sich durch scharfen Anstieg der Absorption bemerkbar. Den genauen Äquivalenzpunkt erhält man durch graphische Darstellung, indem man die Absorption gegen die verbrauchten ml Reagenslösung aufträgt. Unter gewissen Bedingungen, die im Original ausführlich erläutert sind, gelingt auch die *Bestimmung von Uran und Eisen nebeneinander*. Es wurden Uranlosungen mit 0,6 –8 mg und Eisenlösungen mit 0,3—3 mg mit einem maximalen Fehler von ± 0,04 mg bestimmt. Bei Gemischen mit gleichen Uran- und Eisengehalten bzw. 25fachen Überschuß von Eisen lag der Fehler durchschnittlich unter 0,6%. H. Pohl.

Für die polarographische Bestimmung von Chlor-Ion ist nach Untersuchungen von A. A. Vlček[1] von Bedeutung, daß die Chloridstufe in Gegenwart von Gelatine großer und bedeutend besser ausgebildet ist als ohne Gelatinezusatz. Die Stufe ist in einem weiten Bereich von der Konzentration der Chlorid-Ionen linear abhängig. Man arbeitet in einer Lösung mit 0,05% Gelatine und kann auf diese Art z. B. Chloridspuren in konz. Kaliumhydroxydlösung bestimmen. H. Kurtenacker.

Die argentometrische Bestimmung von Chlorid kann nach F. Sierra und J. Hernández-Cañavate[2] unter Verwendung der merichinoiden Oxydationsprodukte der Basen o-Dianisidin, o-Tolidin oder Benzidin als Adsorptionsindicatoren durchgeführt werden[3]. Die Saurekonzentration der Lösungen darf gewisse Maximalwerte nicht überschreiten. Bei dem System Fe^{3+}-o-Dianisidin sind 10% freie konz. Salpetersäure (D 1,3) für 0,1 n Cl^--Lösungen und etwa 4 ml n Salpetersäure je 10 ml Lösung für 0,01 n Cl^--Lösungen zulässig. Für Fe^{3+}-Benzidin sind die zulässigen Säurekonzentrationen gleich groß. Man kann aber mit diesem Indicator auch 0,005 und 0,002 n Cl^--Lösungen titrieren, wobei 1 ml n Salpetersäure für 10 ml Losung zulassig ist. Mit Fe^{3+}-Tolidin sind die höchst zulässigen Säurekonzentrationen 5% konz. Salpetersaure, 3 ml, 3 ml bzw. 1 ml n Salpetersäure (je 10 ml Lösung) für 0,1 n, 0,01 n, 0,005 n bzw. 0,002 n Cl^--Lösungen. Zur Durchführung der Titration verwendet man für 10 ml 0,1 n Cl^--Lösung 0,5 ml 4%iger Eisenalaunlösung und 5 Tr. der 1%igen Basenlösung[4], für 0,002 n Cl^--Lösung sind die entsprechenden Mengen 3 Tr. Alaun und 2 Tr. Basenlösung. Titriert wird mit 0,1 n oder 0,01 n $AgNO_3$-Losung. Man beobachtet folgende Farbänderungen bei der Titration von 0,1 n Chloridlosung. Der zunachst weiße Niederschlag färbt sich mit Fe^{3+}-o-Dianisidin als Indicator im Laufe der Titration immer starker blau, im Äquivalenzpunkt entfärbt er sich, während die überstehende Flüssigkeit rot wird. Mit Fe^{3+}-Tolidin oder -Benzidin farbt sich der Niederschlag zunehmend violett, er wird im Äquivalenzpunkt entfarbt, die Flussigkeit wird gelb. Die Titrationsfehler liegen innerhalb der zulässigen Grenzen. Man kann mit den genannten Indicatoren viel kleinere Chloridkonzentrationen als mit anderen Indicatoren bestimmen.

A. Kurtenacker.

Die Titration von Natriumchlorit mit Natriumarsenit in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat und Osmiumsäure als Katalysator beschreibt E. G.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 221—233 (1954); Chem. Listy **47**, 1598 (1953). Čs. Akad. Wissensch., Prag.

[2] An. Real Soc. españ. Física Quím. Ser. B. **47**, 439—445 (1951). Inst. „Alonso Barba", Fac. Ciencias, Murcia (Spanien).

[3] Vgl. u. a. diese Z. **135**, 217 (1952); **138**, 127 (1953); **143**, 124 (1954).

[4] Vgl. diese Z. **143**, 125 (1954).

Brown[1]. Während $NaClO_2$ mit Na_3AsO_3 bei Zimmertemperatur und beim Kochen in alkalischer und essigsaurer Lösung praktisch nicht reagiert, tritt schnelle und quantitative Reaktion nach Zugabe von 1 g $NaHCO_3$ und 0,4—0,5 ml einer 1%igen Osmiumsäurelösung zu 25 ml der etwa 0,1 n $NaClO_2$ Na_3AsO_3-Lösung ein. Mit der jodometrischen $NaClO_2$-Bestimmung (15 ml einer 15%igen KJ-Lösung und 50 ml Wasser zu 25 ml $NaClO_2$-Lösung geben, sowie 15 ml 30%iger Essigsäure, 5 min im Dunklen in verschlossener Flasche stehen lassen und ausgeschiedenes Jod mit Thiosulfat titrieren) ergeben sich gut übereinstimmende Werte, wenn man 25 ml der $NaClO_2$-Lösung mit 20 ml Wasser, 1 g $NaHCO_3$ sowie 1 Tr. einer 0,25%igen OsO_4-Lösung versetzt, einen kleinen Überschuß an 0,1 n Arsenitlösung zufügt und mit 0,1 n Jodlösung gegen Stärke als Indicator zurücktitriert. Bei Verwendung von 0,4—0,5 ml einer 1%igen OsO_4-Lösung und sehr langsamer Titration (30 sec je Tropfen am Äquivalenzpunkt!) kann auch eine Farbänderung nach blaugrau beobachtet werden, die OsO_4-Lösung also als Indicator benutzt werden. Besser ist die potentiometrische Verfolgung mit Pt-Elektrode/Kalomelelektrode.

K. Brodersen.

Über eine neue Mikrobestimmungsmethode für Jodid berichten I. Iwasaki, S. Utsumi und T. Ozawa[2]. Das Verfahren beruht darauf, daß Spuren von Jodid (oder Jod) die Entfärbung von Eisen(III)-rhodanidlösung katalytisch beschleunigen. Die Entfärbungsgeschwindigkeit hängt außer von der Jodkonzentration auch von den Konzentrationen an Rhodanid- und Salpetersäure sowie von der Temperatur ab. Diese Faktoren müssen also konstant gehalten werden. Chlorid und Bromid stören die Bestimmung nicht. Die Reproduzierbarkeit wird mit ± 5% angegeben. — *Ausführung.* Man versetzt stets 10 ml Probelösung mit 1,0 ml Reagenslösung ($3 \cdot 10^{-3}$ oder $1 \cdot 10^{-3}$ molar an KSCN und $3 \cdot 10^{-4}$ molar an $NaNO_2$) sowie 2,0 ml Eisenlösung (6 g Eisenalaun gelöst in 100 ml 5,7 n Salpetersäure). Die Absorption der Lösung wird nach einer bestimmten Zeit in einer 10 mm-Küvette bei 460 mμ gemessen. Je nach der Jodidkonzentration sind für die KSCN-Konzentration der Reagenslösung, die Temperatur und die Zeit bis zur Messung folgende Bedingungen einzuhalten:

Jodidkonzentration	0,5—10	0,05—0,8	0,001—0,05 μg/ml
KSCN-Konzentration	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-}$ m^3
Temperatur	25°	30°	45° C
Zeit bis zur Ablesung	20	30	30 min

Für die einzelnen J^--Konzentrationsbereiche werden Eichkurven angelegt, aus denen der zu bestimmende Jodidgehalt abgelesen wird. H. Pohl.

Eine Mikroreaktion zum schnellen und empfindlichen Nachweis von Mangan in Mineralien und Silicatgesteinen beschreibt A. de Sousa[3]. Mangan erzeugt auf einem mit alkoholischer Oxinlösung getränkten Filtrierpapier nach Entwickeln über konzentriertem Ammoniak einen braunen Fleck. Die gewöhnlich als Begleitelemente vorkommenden Stoffe werden mit ZnO entfernt. Die Empfindlichkeit beträgt etwa 10^{-4} g Mn. Wegen ihrer Einfachheit ist die Probe auch als Feldprobe im Freien geeignet. — *Ausführung.* 5 g der feingepulverten Substanz löst man durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure, gegebenenfalls mit Salpetersäure gemischt. Silicate werden wie üblich mit $NaKCO_3$ geschmolzen; die Schmelze wird

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 494—500 (1952). British Enka Ltd., Liverpool (England).

[2] Bull. chem. Soc. Japan **26**, 108 (1953). Inst. of Technol., Tokyo (Japan).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 393—395 (1952). Inst. Sup. Techn., Lissabon (Portugal).

mit Salzsäure gelöst. Die auf die eine oder andere Art erhaltene Lösung versetzt man mit einer Aufschlämmung von 20 g carbonatfreiem Zinkoxyd in 50 ml Wasser, kocht, filtriert und dampft das Filtrat, wenn nur Spuren von Mangan zu erwarten sind, auf 5—10 ml ein. Von dieser Lösung setzt man 1 Tr. in die Mitte eines Rundfilters, das man zuvor mit 1—2 Tr. einer frisch bereiteten 5%igen alkoholischen Oxinlösung benetzt hat, und entwickelt durch die Dämpfe aus einer geöffneten Flasche mit konzentriertem Ammoniak. In Anwesenheit von Mangan erscheint in wenigen Minuten ein brauner Fleck. H. Zellner.

Eisen. Unter Umgehung eines Colorimeters versucht M. Grat-Cabanac[1] die *Bestimmung kleiner Eisenmengen* durch Zugabe von Farbstofflösungen zu den gefärbten Eisensalzlösungen. Es werden je nach den vorhandenen Eisenmengen deutlich unterscheidbare Färbungen hervorgerufen, so daß man aus der Farbnuance und an Hand von Vergleichslösungen auf die Eisenmenge schließen kann. Gibt man beispielsweise einen blauen Farbstoff, wie Methylenblau oder Indigo, zu einer roten Lösung von α-α′-Dipyridyl-Eisen, so erhält man eine Farbskala von rot über violett nach blau, also Skalen, wie man sie z. B. zur Messung der p_H-Werte gebraucht. In Lösungen von je 10 ml, enthaltend 20 bis zu 5 μg Fe als Rhodanid, erhielt Verf. bei Zusatz von Indigolösungen die reinsten Färbungen im Bereich des Violetts. Bei Gehalten von 1—0,1 μg/ml Fe ist die Farbnuance eine Funktion des Farbstoffzusatzes. Auch Pyridyleisen zeigt dieselbe Regelmäßigkeit. In Versuchsreihen mit bestimmten Gehalten an HCl, KSCN und H_2O_2 wurde für die Konzentration an Indigo das Optimum bei 0,1 g/l gefunden. Statt Salzsäure kann auch Salpetersäure verwendet werden, nicht aber ein Gemisch beider Säuren. Da Dithionit Indigo zerstört, muß bei Verwendung dieses Farbstoffes jeder noch so geringe Überschuß an jenem vermieden werden. Man verwendet alsdann zur Verhinderung der möglichen Oxydation von Fe einen Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat. Da die Färbung des Pyridyleisens geringer als die des Rhodanideisens ist, muß die Konzentration der beiden blauen Farbstoffe auf 0,05 g/l vermindert werden. Die Versuche werden in dünnwandigen weißen Glasröhren ausgeführt. Beim Rhodanid werden unterschiedliche Farbnuancen bei Konzentrationsänderungen von 0,1 μg/ml erreicht, beim Pyridylsalz bei 0,05 bis 0,01 μg Fe/ml.
A. Schleicher.

Zur Bestimmung von Eisen benutzen W. Reiss, J. F. Hazel und W. M. McNabb[2] die Absorptionsmessung des Eisen(III)-acetatkomplexes, der in 50%iger Essigsäure ein großes Absorptionsmaximum bei 337,5 mμ und ein kleines bei 465 mμ zeigt. Die essigsauren Lösungen sind monatelang beständig, können aber auch unzersetzt mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt werden. Mineralsäuren stören. SO_4^{2-}- und Cl^--Ionen bewirken eine Änderung des Neigungswinkels der Eichkurve, die im Bereich von 0—4,0 mg Fe/50 ml eine Gerade ist. — *Ausführung.* Die etwa 0,20—50 mg Fe enthaltende Lösung wird mit einigen Tropfen Salpetersäure in der Siedehitze oxydiert und das Eisen mit Ammoniak in der üblichen Weise ausgefällt. Der Niederschlag wird über einen Glasfiltertiegel abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und dann durch den Tiegel unter Zusatz von 1 ml heißem Wasser und 0,2—0,5 ml heißer n Salzsäure unter Aufrühren mit einem Glasstab in einen 50 ml-Meßkolben hineingelöst. Jetzt gibt man 25 ml heißen Eisessig in den Tiegel, saugt durch und spült mit heißem Wasser nach. Man erhitzt die grünlichgelbe Lösung auf dem Dampfbad, bis sich die rosa Färbung des Eisen(III)-acetatkomplexes ausgebildet hat. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur füllt man mit Wasser zur Marke auf und verwendet bei Gehalten bis zu 3,0 mg Fe die Lösung

[1] Bull. Soc. chim. France **1953**, 856—857. Fac. sciences, Toulouse (Frankreich).
[2] Analyt. Chemistry **24**, 1646—1648 (1952). Univ. Philadelphia, Pa. (USA).

unmittelbar, bei höheren Gehalten nach entsprechendem Verdünnen zur Messung. Man mißt bei 337,5 mμ gegen einen Blindansatz in einer 10 mm-Quarzküvette. Die Eichkurve wird mit steigenden Mengen Eisentestlösungen unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Es wurden synthetische Eisenlösungen und Eisenerze mit Gehalten bis zu 50 mg Fe bzw. 68% Fe untersucht. Der mittlere Fehler betrug einige Zehntel Prozente vom Sollwert. H. Pohl.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Eisen-Ions eignet sich nach E. E. Vonesch, O. A. Guagnini und S. V. Guagnini[1] die Reaktion mit Formhydroxamsäure. — *Ausführung.* 12 ml neutrale 40%ige Formaldehydlösung und 12 ml 1%ige $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung werden mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt und ergeben die Reagenslösung. Zu der Eisenlösung, die 1—100 μg Fe enthält, fügt man die Reagenslösung, bis 10 ml erreicht sind, fügt kurz vor der Messung am Photocolorimeter 0,1 g Kaliumpersulfat zu, rührt um und mißt innerhalb von 10—15 min die Extinktion. Diese Messung kann bei $p_H = 7$—1 durchgeführt werden. Als Oxydationsmittel erwies sich das Persulfat für den Messungsverlauf am günstigsten. Von den gewöhnlich vorkommenden Metallen stören Hg und Sn, von Anionen stören hauptsächlich Oxalat und Fluorid, weniger Chromat, Phosphat und Arsenat. Die Färbung gehorcht dem Lambert-Beerschen Gesetz. Irmgard Schweitzer.

Die polarographische Bestimmung von drei- und zweiwertigem Eisen kann nach J. Doležal und J. Adam[2] in Gegenwart von Tiron (Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure), und zwar am besten in alkalischem Gebiet durchgeführt werden. Man erhält gut ausgebildete Stufen. Als Trägerelektrolyt und gleichzeitig als komplexbildender Elektrolyt dient eine 1%ige Tironlösung in 1—2 n Natron- oder Kalilauge, in dem der rote Komplex des *dreiwertigen Eisens* bei —1,27 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode reduziert wird. Auf die Gelatinekonzentration von 0,05% muß geachtet werden, da höhere Gelatinekonzentrationen die Höhe der Stufe verringern und ihre Lage ins Negative verschieben. Komplexon I und III stören nicht. 10facher Überschuß von Komplexon IV erniedrigt unmerklich die Stufenhöhen, ohne das Potential zu verschieben. Bei der Bestimmung sollen Ionen von U^{IV}, Bi, Mn und V sowie Pb im Überschuß abwesend sein, deren positivere Abscheidungspotentiale stören. — Der braunrote Komplex des *zweiwertigen Eisens* wird in 1%iger Tironlösung in 1 m Kali- oder Natronlauge bei $\pi/2$ —0,880 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode zum dreiwertigen oxydiert. Wegen der leichten Oxydierbarkeit des Komplexes muß besonders auf die Sauerstofffreiheit des zum Belüften verwendeten Stickstoffs geachtet werden. U^{IV}, Bi, Pb, Mn und V stören die Bestimmung. — Die Methode eignet sich zur Bestimmung von dreiwertigem Eisen neben zweiwertigem Eisen und neben vielen anderen Elementen. A. Kurtenacker.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Literatur. O. Diels: *Einführung in die organische Chemie.* 15. neubearbeitete und erweiterte Auflage. 344 Seiten mit 33 Abbildungen im Text. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1953. Preis Ganzleinen DM. 16.—.

Eine sehr sorgfältige Durchsicht des gesamten Textes und die Einfügung neuer Abschnitte (Die neue Acetylurchemie, organische Lithiumverbindungen, kompliziertere Purinderivate und Pteridine, Azulene und andere) kennzeichnen die Unterschiede der neuen Auflage des Werkes von Diels gegenüber der letzten Ausgabe[3].

[1] An. Asoc. quím. Argent. **71**, 162—165 (1953).
[2] Chem. Listy **47**, 1467—1471 (1953) [Tschechisch]. Univ. Prag.
[3] Vgl. diese Z. **134**, 365 (1951/52).

Bemerkenswert ist ferner, daß der Preis des Buches trotz des vergrößerten Umfanges und der verbesserten Ausstattung ermäßigt werden konnte. Alles wird dazu beitragen, der ausgezeichneten „Einführung in die organische Chemie" neue Freunde zu erwerben. W. Fresenius.

P. Karrer: *Lehrbuch der organischen Chemie.* Zwölfte, verbesserte Auflage. XX, 949 Seiten mit 6 Abbildungen und 1 Tafel. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1954. Preis Ganzleinen DM 59,70.

Der schnellen Weiterentwicklung der organischen Chemie folgend mußten große Teile der früheren Auflage[1] umgearbeitet werden. Dabei fand die elektronentheoretische Betrachtungsweise in stärkerem Maße Berücksichtigung als bisher. Die bis zum Frühjahr 1953 erschienene chemische Literatur konnte verwertet werden. Trotz der vielen Zusätze erfuhr der Gesamtumfang des Werkes keine nennenswerte Änderung, da an anderen Stellen Kürzungen angebracht werden konnten und die meisten der früher beigegebenen Tabellen weggelassen wurden. In der neuen Auflage erscheint der „Karrer" in etwas vergrößertem Format, die Papierqualität ist gegen früher bedeutend verbessert, die drucktechnische Ausstattung ausgezeichnet. Das Werk von Karrer, das schon bisher zu den beliebtesten Lehrbüchern der organischen Chemie gehörte, wird seine Stellung auch in der neuen Auflage behaupten.

W. Hückel: *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie.* 2. Band. Sechste und siebente Auflage. XVI, 801 Seiten mit 72 Abbildungen im Text. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1954. Preis DM 21.80.

Der zweite Band des Standardwerkes[2] ist während der Kriegs- und Nachkriegsjahre gegenüber dem 1. Band in Rückstand gekommen. Deshalb erscheint jetzt nur der 2. Band in neuer Auflage. Er ist durch zahlreiche Umarbeitungen und Ergänzungen wieder auf den neuesten Stand gebracht. Besonders tiefgreifend sind die Änderungen und Ergänzungen in den Kapiteln chemische Bindung sowie Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitution. Die Neuauflage wird von den vielen Benutzern des Werkes dankbar begrüßt werden. Sehr bemerkenswert ist der niedrige Preis des Werkes, der gegenüber den früheren Auflagen unverändert geblieben ist.

L. N. Ferguson: *Electron Structures of Organic Molecules.* XI, 335 Seiten. Prentice-Hall, Inc., New York 1952.

In dem ausgezeichneten Werk werden die modernen Ansichten über die Elektronenverteilung in der organischen Molekülen dargelegt und insbesondere die Methoden behandelt, die zur Entwicklung dieser Ansichten geführt haben.

G. M. Badger: *The Structures & Reactions of the Aromatic Compounds.* XIII, 456 Seiten. University Press, Cambridge 1954.

Das alte Problem der Struktur der aromatischen Verbindungen wird in dem Werk besonders unter Berücksichtigung der in der letzten Zeit erzielten großen Erfolge behandelt. Die einzelnen Kapitel betreffen unter anderem die Additionsreaktionen der aromatischen Verbindungen, die aromatische Doppelbindung, den Einfluß der Substituenten, die aromatischen Substitutionsreaktionen, die Diels-Alder-Reaktion, die Photo-Oxydation und Photo-Dimerisation, die Absorptions- und Fluorescenzspektren sowie die optische Aktivität der aromatischen Verbindungen.

[1] Vgl. diese Z. **134**, 435 (1951/52).

[2] Eingehende Besprechungen der 1., 3. und 4. Auflage des Werkes vgl. diese Z. **85**, 465 (1931); **122**, 139 (1941); **126**, 279 (1943).

A. F. Holleman-L. Schuler: *Einfache Versuche auf dem Gebiete der organischen Chemie.* 7., durchgesehene Auflage. XX, 171 Seiten. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1954. Preis geh. DM 7,20.

Das kleine Hollemansche Werk liegt nun schon in der 7. Auflage vor[1]. Die drei letzten Auflagen sind von L. Schuler bearbeitet und herausgegeben worden. Das Büchlein hat den Zweck, künftigen Chemielehrern ohne großen apparativen und zeitlichen Aufwand und bei sparsamem Materialverbrauch einen möglichst umfassenden praktischen Einblick in die organische Chemie zu vermitteln. Wie die nun schon vorliegende Zahl von Auflagen zeigt, ist dieser Zweck voll erreicht worden. Auch weiteren Generationen von Studierenden und Lehrern an höheren Schulen wird das Werk eine sehr willkommene Anleitung sein.

H. Gysel: *Prozenttabellen organischer Verbindungen.* XXII, 637 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel 1951. Preis Sfr. 125,—.

Das umfassende Tabellenwerk ist eine Erweiterung der „Prozent-Tabellen der Kohlenstoff-Verbindungen" von M. Richter, deren allgemeine Anordnung beibehalten wurde. In den neuen Tabellen sind für etwa 70000 Summenformeln die prozentischen Zusammensetzungen angegeben, und zwar sind alle Verbindungen von C, H, O und N bis etwa C_{50} berücksichtigt. Die Zusammensetzungen sind durchweg auf 2 Dezimalstellen genau angegeben. Da das Atomgewicht des Schwefels dem zweier Sauerstoffatome gleich ist, sind die Tabellen auch für S-haltige Verbindungen verwendbar. Da 1 Br dem Gewichte nach 5 O entspricht, ist auch ein Teil der bromhaltigen Verbindungen zu erfassen. Ein so umfangreiches Zahlenwerk hat natürlich nur Wert, wenn es sehr genau und vor allem zuverlässig ist. Es wird ja nie möglich sein, hunderttausende Zahlen absolut fehlerfrei wiederzugeben. Durch mehrfache Kontrollen hat sich der Verfasser aber bemüht, die Fehler auf ein Minimum herabzusetzen[2], und man darf hoffen, daß ihm dies gelungen ist. Das Werk dürfte also seinen Zweck, die Rechenarbeit im Laboratorium zu erleichtern, voll erreichen.

A. Kurtenacker.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Bestimmung von ^{14}C-markiertem Material. J. H. Peters und H. R. Gutmann[3] beschreiben eine Methode zur Bestimmung kleiner Mengen (0,5–3,0 mg) von ^{14}C-markiertem Material nach voraufgegangener nasser Verbrennung und Absorption des gebildeten markierten $^{14}CO_2$ in gesättigter $Ba(OH)_2$-Lösung. — Benutzt wird eine Abänderung der Arbeitsweise von A. Lindenbaum, W. D. Armstrong und J. Schubert[4]. Die Probe, die etwa 0,5—3,0 mg C enthalten soll, wird, sofern es sich um eine feste Substanz handelt, in das 12—13 ml fassende Verbrennungsgefäß *A* (Abb. 1) eingewogen, im Falle einer Flüssigkeit einpipettiert, dann werden 300 mg eines Gemisches von 2 Teilen KJO_3 und 1 Teil $K_2Cr_2O_7$ zugefügt und in das Auffangegefäß *D* 4–5 ml eingestellte $Ba(OH)_2$-Lösung eingefüllt. Die Apparatur wird nunmehr zusammengesetzt und alle Schliffe werden mit sirupöser Phosphorsäure geschmiert. In den Tropftrichter *B* werden 2 ml modifiziertes van Slyke-Folch-Reagens[5] gegeben und durch den Hahn *C* zu der Substanz getropft. Die Apparatur

[1] Besprechung der 4. Auflage vgl. diese Z. **94**, 279 (1933).

[2] Vgl. dazu H. Gysel: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **39**, 30 (1952).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 987–988 (1953). Radioisotope Unit, Vet. Admin. Hosp. und Univ., Minneapolis, Minn. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **20**, 1120 (1948).

[5] van Slyke, D. D., J. Plazin and J. R. Weisiger: J. biol. Chemistry **191**, 299 (1951).

wird dann auf ein Vakuum von 20—25 mmHg evakuiert und das Verbrennungsgemisch 2 min lang schwach zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung des Aufkochens wird das Auffanggefäß mit einem Eisbad umgeben und die Absorption von CO_2 15 min lang in Gang gelassen. Hahn C geöffnet, das Auffanggefäß abgenommen und nebst dem Einleitungsrohr mit 5—6 ml ausgekochtem dest. Wasser nachgewaschen. Der $Ba(OH)_2$-Überschuß wird mit 0,1 n Salzsäure zurücktitriert und aus

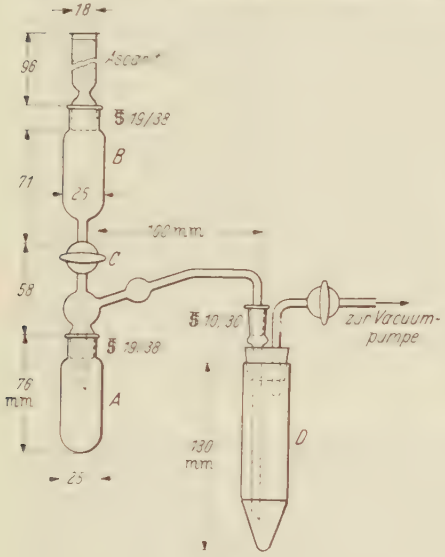


Abb. 1.
Veraschungsapparat nach PETERS und GUTMANN.

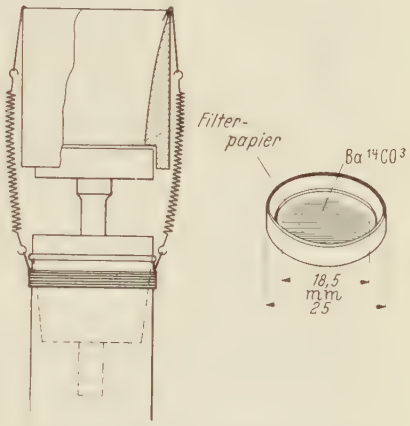


Abb. 2. Nutsche für ^{14}C-markiertes Bariumcarbonat nach PETERS und GUTMANN.

dem aufgebrauchten $Ba(OH)_2$ die Gesamtkohlenstoffmenge in dem Präparat berechnet. Das Auffanggefäß wird hierauf mit einem Stopfen verschlossen und über Nacht bei 5—10 °C stehen gelassen. Das ausgefällte $BaCO_3$ wird in der in Abb. 2 gezeigten Nutsche auf einem gewogenen Papierfilter abgesaugt, mit ausgekochtem Wasser und Aceton nachgewaschen, bei 103—105° C 20 min getrocknet und gewogen. Die ^{14}C-Aktivität wird in einem fensterlosen Gasstromzähler bestimmt. Die Aktivität des Ausgangspraparates berechnet sich dann nach folgender Formel:

$$\text{Probenaktivität} = \frac{\text{Impulse/min} \cdot \text{mg titriertes Carbonat}}{\text{Selbstabsorptionsfaktor} \cdot \text{mg Einwaage}}$$

F. WEIGEL.

Ein Verfahren und Gerät zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Acetylenmengen beschreiben G. ALMÁSY und I. PALLAI[1]. Das Prinzip der Bestimmung beruht darauf, daß die Lösung des aus ammoniakalischer Kupfer(I)-lösung (2 g krist. Kupfernitrat + 8 ml 26%ige NH_4OH-Lösung. + 8 g $NH_2OH \cdot HCl$ in 100 ml) gefällten Kupferacetylids colorimetriert wird. In das Gerät *A* (Abb. 3, S. 316), welches bei *B* eine Glasfilterplatte enthält, werden 10 ml Kupferreagens gefüllt, das Gerät evakuiert und das Gasgemisch eingeführt. Beim Schütteln der Flüssigkeit mit dem

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 200—203 (1953) [Ungarisch]. Ung. Mineralöl- und Erdgas-Vers.-Inst., Veszprém (Ungarn).

Gas bildet sich Kupferacetylid, welches beim Ablassen (Absaugen) der Lösung auf der Filterplatte verbleibt. Das Acetylid wird in Wasserstoffperoxyd enthaltender Schwefelsäure gelöst, in einem Meßkolben ammoniakalisch gemacht, aufgefüllt und colorimetriert. In bis 30% Kohlenoxyd enthaltenden Gasgemischen kann 0—10% Acetylen mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,05% bestimmt werden. J. Plank.

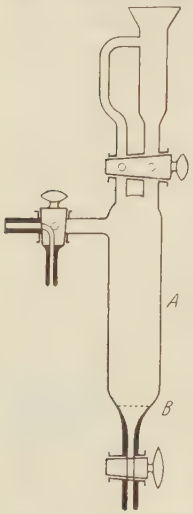


Abb. 3. Apparat zur Acetylenbestimmung nach Almásy u. Pallai.

Zum Nachweis von Glucose, Fructose, Saccharose, Maltose und Raffinose auf Papierchromatogrammen versucht L. Vigyázo-Vámos[1] statt p-Anisidin das leichter zugängliche *p-Aminophenol* zu verwenden. Zum Entwickeln wurde das getrocknete Papier mit dem Reagens [0,5 g p-Aminophenol mit 2 g konz. Phosphorsäure (D 1,75) verrieben und in 50 ml Alkohol gelöst] besprüht und 5 min bei 105—110° C getrocknet. Die Zuckerflecken erscheinen so auf einer hellgelben Fläche. Die Farbreaktionen mit p-Aminophenol sind denen mit p-Anisidin erzeugten gleich. Mit Hilfe des p-Aminophenols konnten die bei der Hydrolyse der Stärke als intermediäre Produkte gebildeten (bisher nicht identifizierten) 6 Oligosaccharide erfaßt werden, deren R_f-Werte in einem Butanol-Pyridin-Benzol-Wassergemisch (5:3:1:3) sich zu 0,22, 0,17, 0,07, 0,05, 0,03, 0,00 ergaben. J. Plank.

Die Trennung von Mono- und Oligosacchariden durch Zirkularpapierchromatographie gelingt nach K. V. Giri und V. N. Nigam[2] am besten durch Entwicklung mit einem Gemisch von n Butanol-Aceton-Wasser (20:70:10). Hiermit lassen sich auch die Oligosaccharide deutlich voneinander scheiden, ohne daß man sie vorher nach R. J. Bayly und E. J. Bourne[3] in die N-Benzylglykosylamine überführen muß. Man bringt z. B. 50—100 μl der etwa 1% von jedem Zucker enthaltenden Lösung in die Mitte eines 38,5 cm-Rundfilters und entwickelt mit dem oben genannten Lösungsmittelgemisch nach dem Verfahren von K. V. Giri und N. A. N. Rao[4]. Nach dem Trocknen besprüht man das Filter mit Anilin-Diphenylamin-phosphatreagens[5] und trocknet 5 min bei 90—100° C Die Zucker erscheinen als blaue, blaugrüne oder braune Ringe auf weißem, im Laufe von 24 Std schwach blau werdenden Grunde. F. Neumann.

Die Trennung von Zuckern durch Ionenaustausch bewerkstelligen J. X. Khym und L. P. Zill[6] dadurch, daß sie die durch Zusatz von Borsäure in komplexe Form gebrachten Zucker-Boratanionen an einen stark basischen Anionenaustauscher in der Boratform binden und durch eine Tetraboratlösung von bestimmtem p_H-Wert

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 253–254 (1953) [Ungarisch]. Forsch.-Inst. Gährungsind., Budapest.

[2] Naturwissenschaften **40**, 343–344 (1953). Indian Inst. Science, Bangalore (Indien).

[3] Nature (London) **171**, 385 (1953).

[4] Nature (London) **169**, 923 (1952); J. Indian Inst. Sci. **34**, 95 (1952); vgl. diese Z. **141**, 133 (1954).

[5] Buchan, J. L., and R. I. Savage: Analyst (London) **77**, 401 (1952); vgl. diese Z. **139**, 211 (1953).

[6] J. Amer. chem. Soc. **74**, 2090–2094 (1952). Oak Ridge Nation. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

chromatographisch eluieren. Alle Trennungen werden mit Dowex 1 (200—400 mesh) ausgeführt. Der von Staub durch Dekantation befreite Austauscher wird mit n Salzsäure gewaschen und mittels 0,1 m Kaliumtetraboratlösung in die Boratform gebracht, bis der Durchlauf nur noch ganz geringe Reaktion auf Chlorid zeigt. Dann wird mit Wasser nachgewaschen. Die Austauscherschichten haben die Ausmaße 0,85 cm^2 × 11 bis 13 cm. Vor Aufgabe der Zuckerlösung wird der Austauscher mit 50 ml 0,005 m Boratlösung ausgespült. Etwa 10 mg jeder Zuckerart werden in 10 ml Boratlösung gelöst und auf den Austauscher gebracht, der nun zuerst mit 10 ml verdünnter Boratlösung gewaschen wird. *Beispiele. Trennung von Fructose, Galactose und Glucose.* Je 10 mg Hexose in 10 ml 0,01 m $K_2B_4O_7$-Lösung, Durchlaufgeschwindigkeit 1 ml/min; nach 0,8 l 0,016 m $K_2B_4O_7$-Lösung kommt die Fructose, nach 1,6 l Galactose, nach 2,4 l Glucose, die aber besser durch 0,03 m $K_2B_4O_7$-Lösung verdrängt wird. — *Trennung von Pentosen.* Die Lösung wird wie zuvor bei Hexosen bereitet, Eluiermittel ist 0,015 m $K_2B_4O_7$-Lösung, 1 ml/min. Zwischen 0 und 0,4 l erscheint Ribose, nach 1,1 l die Arabinose, nach 1,8 l die Xylose. — *Trennung von Disacchariden.* Je 25 mg Rohrzucker und Maltose in 10 ml 0,005 m $K_2B_4O_7$-Lösung, Eluiermittel 0,005 m $K_2B_4O_7$-Lösung, 1 ml/min. Zwischen 0 und 0,4 l kommt Rohrzucker, von 0,5—1,2 l Maltose. — Durch Kombination der Anthron-Reaktion für Hexosen und Disaccharide mit der Orcin-Reaktion für Pentosen und photometrische Auswertung gelingt auch die Trennung und Bestimmung eines Gemisches von Ribose, Arabinose und Xylose mit Fructose, Galactose und Glucose. Dieses Diagramm sowie die Diagramme der anderen hier erwähnten Trennungen sind im Original nachzusehen.

R. Klement.

Zur papierchromatographischen Trennung von Pyrazolonderivaten verwendet W. Dihlmann[1] als Lösungsmittel Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) und als Sprühreagens eine Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in Salzsäure (Ehrlichs Reagens), die mit den Pyrazolonen verschiedene Farbtönungen zwischen gelb, orange und karmoisin ergibt.

H. Sperlich.

IV. Spezielle analytische Methoden.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche.

Zur Trennung und Identifizierung von Ketosäuren des Blutes durch Papierchromatographie verfahren M. F. S. El Hawary und R. H. S. Thompson[2] unter Benutzung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone wie folgt: Unmittelbar nach Entnahme des Blutes werden 5—7 ml davon zu 20 ml 5%iger Metaphosphorsäurelösung gegeben, 10 min bei Raumtemperatur stehen gelassen und dann zentrifugiert. 20 ml Zentrifugat werden mit 0,2 ml 2%iger Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 n Salzsäure versetzt und die Mischung 20 min lang bei 38° C gehalten. Man extrahiert in einem Schütteltrichter zweimal mit je 5 ml Äthylacetat, zentrifugiert die organischen Schichten und zieht die klare überstehende Äthylacetatschicht mit einer Pipette ab. Die vereinigten wäßrigen Schichten werden erneut dreimal mit je 4 ml Äthylacetat extrahiert; nach je 10minutigem Zentrifugieren werden die organischen Schichten abgetrennt und mit dem ersten Auszug vereinigt. Dieser Auszug seinerseits wird nun viermal mit je 2 ml 10%iger Sodalösung ausgezogen und dann einmal mit 2 ml Äthylacetat extrahiert (um Spuren freien 2, 4-Dinitrophenylhydrazins zu entfernen). Durch tropfenweisen Zusatz *kalter* konz. Salzsäure (0—4° C) wird bis zur beendeten CO_2-Entwicklung neutralisiert, dann noch viermal mit je 2 ml Äthylacetat ausgeschüttelt, worauf die vereinigten Äthylacetatauszüge

[1] Naturwissenschaften **40**, 510—511 (1953). Univ. Jena.

[2] Biochemic. J. **53**, 340—347 (1953). Guy's Hospital Med. School, London.

im Vakuum bei höchstens 40° C zur Trockne verdampft werden. Der trockene Rückstand wird in 0,1—0,3 ml 0,1 n Natronlauge gelöst, die Lösung mit 0,1 m Phosphatpuffer von p_H 7,2 bis zum Verschwinden der roten Farbe versetzt (meist 0,5—1 ml erforderlich) und ihr Gesamtvolumen gemessen. Man verbringt genau 0,1 oder 0,2 ml (je nach Gehalt an Ketosäuren) auf einen chromatographischen Filterstreifen und entwickelt aufsteigend mit einem Gemisch aus 70 Vol.-Tl. n-Butanol, 10 Tl. Äthanol und 20 Tl. 0,5 n Ammoniak. — Zur *quantitativen Bestimmung* wird die Fläche des gefärbten Tüpfelfleckes ausgeschnitten und nach weiterem Zerschneiden in schmale Streifchen in einem Mikrosintertrichter unter 1 ml 10%iger Na_2CO_3-Lösung mittels eines Glasstabes weitestgehend zerfasert. Man filtriert unter Druck in ein kleines Reagensrohr und extrahiert den Rückstand nochmals mit einem weiteren ml Na_2CO_3-Lösung. Den vereinigten Filtraten fügt man 1 ml 2 n Natronlauge zu und photometriert nach 15 min mittels eines Violettfilters. Es kann auch mit Äthylacetat als Lösungsmittel colorimetriert werden, in beiden Fällen mit einer Eichkurve (Eichstufen) aus bekannten Mengen von Ketosäuren. Die Methode eignet sich zur Simultanbestimmung von *α-Ketoglutarsäure* (R_f[1] 0,08—0,15), *Brenztraubensäure* (R_f 0,35—0,47) und *Acetessigsäure* (R_f 0,46—0,64), die allein im Blut nachgewiesen werden konnten. Für das Vorhandensein von *Oxalessigsäure* die sich im künstlichen Gemisch gleichfalls gut erkennen läßt (R_f 0,19—0,29), ergab sich im Blut keinerlei Anhaltspunkt. Der R_f-Wert von *Aceton-2, 4-dinitrophenylhydrazon* wurde zu 0,90—0,95 ermittelt. R. Klockmann.

Zur Papierchromatographie organischer Phosphorsäureester (phosphorylierter Zucker, Adenosinphosphate, Nucleinsäuren) verwenden S. Burrows, F. S. M. Grylls und J. S. Harrison[2] ein den Methoden von C. S. Hanes und F. A. Isherwood[3] sowie von R. S. Bandurski und B. Axelrod[4] ähnelndes Verfahren, in aufsteigender Technik auf mit Säure gewaschenem Papier, jedoch mit Lösungsmitteln, die sich im Vergleich mit denen der letztgenannten Autoren teils in der Wanderungsgeschwindigkeit, teils in der Schärfe der Tüpfel als günstiger erwiesen haben. Es sind dies die Mischungen: 1. Methanol — 2 n Ammoniak (7:3); 2. Aceton — 25%ige Trichloressigsäure (7,5:2,5); 3. Aceton — 15%ige Trichloressigsäure (6,5:3,5); 4. Aceton — 35%ige Monochloressigsäure (6:4); 5. Aceton — 50%ige Monochloressigsäure (7:3); 6. Aceton — 35%ige Ameisensäure (6:4); 7. Aceton — 30%ige Essigsäure (5:5). Zur Sichtbarmachung werden die Chromatogramme in ein wie folgt hergestelltes Molybdatreagens getaucht: Man löst 1 g Ammoniummolybdat in 8 ml Wasser unter Zusatz von 3 ml konz. Salzsäure, setzt der Lösung 3 ml 70%ige Perchlorsäure zu und füllt mit analysenreinem Aceton auf 100 ml auf. Erhitzen und die Behandlung mit Schwefelwasserstoff werden wie bei der normalen Methode vorgenommen. UV-absorbierende Substanzen werden im Prinzip nach dem üblichen „Photoprint"-Verfahren ermittelt, jedoch wird hierzu an Stelle des gasförmigen Chlors als strahlungsfilterndem Medium eine Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff verwendet, wodurch man mit einer 1 cm-Küvette auskommt. — Das beschriebene Verfahren ist gut geeignet für die Bestimmung phosphorylierter Komponenten, z. B. der Hefe und ähnlicher Materialien. Käufliches Adenosintriphosphat konnte ohne weiteres in sechs Bestandteile aufgespalten werden. Anorganisches Phosphat

[1] Unter den R_f-Werten sind hier wie im folgenden die der *Dinitrophenylhydrazone* zu verstehen.

[2] Nature (London) **170**, 800—801 (1952). Distillers Comp., Ltd., Epsom, Surr. (England).

[3] Nature (London) **164**, 1107 (1949).

[4] J. biol. Chemistry **193**, 405 (1951).

ist selbst in hohem Überschuß nicht oder nur wenig störend. R_f-Werte für 12 Zuckerphosphate usw. und die obigen Lösungsmittel sind in der Originalnotiz tabelliert.
R. Klockmann.

Die Bestimmung von Trypaflavin im Harn erfolgt nach C. Brilmayer, A. Kohler und A. Mack[1] spektrophotometrisch. Trypaflavin (Tr) zeigt bei 261 mμ und bei etwa 450 mμ Maxima der Lichtabsorption. Die maximale Extinktion ergibt sich bei p_H 3,0. Durch die spektrophotometrische Messung können noch 0,05 μg Tr im ml Harn erfaßt werden. Als Bezugskurven dienen die Absorptionskurve Tr-freien Urins, die als Mittelwert bei der spektralanalytischen Untersuchung von mehr als 1000 Harnen ermittelt wurde, sowie die Absorptionskurve einer reinen Tr-Lösung. Bezüglich der Berechnung sei auf das Original verwiesen, das auch mehrere Absorptionsdiagramme enthält. Zur Trennung von Tr von den Harnfarbstoffen werden diese durch Adsorption an mit Natronlauge aktiviertem Amberlite IR-4B oder IRA-400 gebunden. Bei anschließendem, 35 min dauerndem Schütteln des so vorbereiteten Urins im Erlenmeyer-Kolben mit durch 2 n Salzsäure aktiviertem Amberlite IR-120 wird Tr gebunden. Es kann mit verdünnter Salzsäure (9:1) eluiert werden und erscheint im Säureauszug gelb mit einem Absorptionsmaximum bei 460 mμ. Nach Abstumpfen des Säureauszuges mit NaOH wird Tr in einige ml Amylalkohol geschüttelt, worin es sich mit gelbgrüner Farbe unter starker Fluorescenz löst.
K. Söllner.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Albumin-Globulin-Verhältnisses im menschlichen Blutplasma benutzt M. Noverraz[2] die Trennung mit Hilfe halb gesättigter Ammoniumsulfatlösung und Farbentwicklung durch Salpetersäure unter konstanten Bedingungen. Nach seinem Vorschlag verdünnt man 51,72 ml einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung mit Wasser auf 100 ml, nimmt von dieser Mischung 5,8 ml, denen 0,2 ml Serum zugesetzt werden. Nach dem Mischen läßt man 15 min bei 40° C stehen, zentrifugiert, fällt in 4 ml der überstehenden Flüssigkeit das Albumin durch das gleiche Volumen 20%iger Trichloressigsäure, löst den Albuminniederschlag in 0,1 n Natronlauge, die Globuline in verdünnter Kochsalzlösung, verdünnt beide Lösungen mit NaCl-Lösung auf das gleiche Volumen und erhitzt 25 min mit 4 ml verdünnter Salpetersäure (21 ml Salpetersäure [D 1,4] auf 100 ml Wasser) auf 100° C. Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit 3 ml Ammoniak (86 ml konz. Ammoniaklösung und 14 ml Wasser), colorimetriert und berechnet den Albuminquotienten wie üblich. — Gegenüber der elektrophoretischen Methode bestehen keine wesentlichen Unterschiede.
K. Hinsberg.

Die Bestimmung von Kreatinin im Serum gibt nach Ansicht von M. H. Roscoe[3] oft falsche Werte, weil die Reaktionsbedingungen nicht genügend beobachtet werden. Gibt man eine alkalische Pikratlösung, die aus 2 ml 0,75 n Natronlauge und 2 ml gesättigter Pikrinsäure besteht, zu 6 ml Kreatininlösung oder angesäuertem Wasser bzw. Pufferlösung, so zeigt sich, daß die alkalische Pikratlösung mit steigender Acidität an Extinktion abnimmt, während die alkalische Kreatininpikratlösung bei steigender Acidität an Extinktion zunimmt. Die Fehler können ganz beträchtlich sein, wie an Hand von Modellversuchen gezeigt wird. Es ist dabei wichtig, die Enteiweißungsbedingungen mit 5%iger Natriumwolframatlösung und 0,33 n Schwefelsäure genau festzulegen. Das Filtrat soll einen p_H-Wert von etwa 2,0 haben. Es zeigt sich ferner, daß vor der Enteiweißung zugesetztes Kreatinin desto weniger

[1] Z. exper. Med. **122**, 549—563 (1954). Univ. München.
[2] Schweiz. med. Wschr. **1953**, 1092—1093. Univ. Basel.
[3] J. clin. Pathol. **6**, 201—207 (1953). Univ. Manchester (England).

erfaßt wird, je weniger das Filtrat verdünnt ist. Optimal ist eine Verdünnung von 1:32. Werden diese Faktoren in Rechnung gesetzt, so ergibt sich eine Übereinstimmung der Clearance-Werte, die mit Kreatinin oder Inulin gefunden werden. — Für die *Bestimmung* werden folgende Standardwerte vorgeschlagen: Zu 2 Proben von je 3 ml Serum gibt man zur ersten (X) 3 ml Wasser, zur zweiten (S) 3 ml 2 mg%ige Kreatininlösung. Beide Lösungen enteiweißt man mit 3 ml 5%iger Natriumwolframatlösung und 3 ml 0,33 n Schwefelsäure. Nach 10 min wird zentrifugiert, das Überstehende filtriert und je 6 ml des Filtrates bzw. 6 ml dest. Wasser (B) mit 4 ml einer frischen Mischung gleicher Teile 0,75 n Natronlauge und gesättigter Pikrinsäurelösung versetzt. Nach 25—30 min wird die Extinktion mit Filter 603 gemessen (blaugrünes Filter) und zwar X gegen Leerwert B und Standard S gegen X. Da die Standardlösung 4fach verdünnt wurde, ergibt sich der Kreatiningehalt in mg% nach der Gleichung: $\frac{\text{Ablesung von } X}{\text{Ablesung von } S} \times \frac{2}{4\text{mg\%}}$. Der Gehalt der Standardlösung richtet sich etwas nach dem absoluten Kreatiningehalt des Serums. Liegen hohe Kreatiningehalte vor, verdünnt man ungefähr auf die angegebene Konzentration.

K. Hinsberg.

Zur Papierchromatographie von C_{19}-Steroiden in 0,5%iger Lösung ist nach Ch. D. Kochakian und G. Stidworthy[1] die günstigste Entwicklerflüssigkeit ein mit Propylenglykol gesättigtes Gemisch von Benzol und Cyclohexan (1:1). Das Papier (Whatman Nr. 1 in Streifen von etwa 15 × 60 cm) ist zuvor mit einer Methanol-Propylenglykolmischung (1:1) zu imprägnieren, wie dies kürzlich von R. B. Burton, A. Zaffaroni und E. H. Keutmann[2] für die Chromatographie von Corticoiden empfohlen worden ist. Die Dauer der Entwicklung ist für schneller als Testosteron wandernde Verbindungen mit 6 Std, für langsamer wandernde mit 17 Std anzusetzen. Zur Sichtbarmachung und Identifizierung der Tüpfelflecke wird folgendermaßen verfahren. Das entwickelte Chromatogramm wird in einem Luftstrom von etwa 45° C (Föhn!) getrocknet und zunächst in der Fluorescenzkammer mit UV-Strahlung belichtet; von den hierbei sichtbar werdenden Tüpfeln wird eine Skizze angefertigt. Das Papier wird nun wieder dem warmen Luftstrom ausgesetzt und mit 100 ml alkalischem m-Dinitrobenzolreagens[3] besprüht. Man zeichnet die Tüpfelflecke mit Bleistift nach, vermerkt die Farbtöne und besprüht nunmehr beide Seiten des Papieres mit je 50 ml saurem, 2,4-Dinitrophenylhydrazinreagens[4]. Die durch Dinitrobenzol erzeugten Flecken verschwinden hierbei und werden durch die Dinitrophenylhydrazone ersetzt. Abschließend wäscht man das überschüssige Reagens mit fließendem Wasser aus. Die Anwesenheit nichtketonischer Steroide kann mit Hilfe eines getrennten Chromatogramms erkannt werden, das, statt mit den oben genannten Reagenzien, mit 50 ml Phosphormolybdänreagens[5] besprüht wird, mit welchem sämtliche Steroide eine Blaufärbung liefern. Neben weiteren Einzelheiten enthält die Originalarbeit eine Aufstellung von 28 Steroiden mit ihren jeweils 3 Farb- bzw. Fluorescenzeffekten sowie den (auf Testosteron bezogenen) R_f-Werten. Mit ihrer Hilfe kann eine Identifizierung oder doch wenigstens Abgrenzung praktisch erhaltener Tüpfelflecken vorgenommen werden.

R. Klockmann.

[1] J. biol. Chemistry **199**, 607—612 (1952). Med. Res. Inst. and Hospital, Oklahoma City, Okl. (USA).

[2] J. biol. Chemistry **188**, 763 (1951).

[3] Die Lösung von 2 Gew.Tln. gereinigtem m-Dinitrobenzol in 100 Vol.Tln. Äthanol wird unmittelbar vor Gebrauch zu gleichen Teilen mit einer 30%igen KOH-Lösung in Äthanol gemischt.

[4] 1 g Dinitrophenylhydrazin in 1000 ml Äthanol + 10 ml Salzsäure gelöst.

[5] 5 g Phosphormolybdänsäure in 100 ml Äthanol gelöst.